

PAT-NO: JP02002116323A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002116323 A

TITLE: PROTECTIVE FILM FOR POLARIZING PLATE, POLARIZING PLATE
AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

PUBN-DATE: April 19, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAMURA, KENICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI PHOTO FILM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000335901

APPL-DATE: November 2, 2000

PRIORITY-DATA: 2000231548 (July 31, 2000)

INT-CL (IPC): G02B005/30, B32B007/02 , B32B027/30 , B32B031/24 , G02B001/11
, G02B001/10 , G02B005/02 , G02F001/1335

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a protective film for a polarizing plate having excellent antireflection performance and antidazzle property and causing no change in these performances by saponification treatment, to provide a polarizing plate subjected to the antireflection treatment and antidazzle treatment, and to provide a liquid crystal display device.

SOLUTION: The protective film for a polarizing plate having an outermost layer essentially comprising a fluorine-containing compound on a transparent supporting body is obtained by forming the outermost layer on the transparent substrate and then subjecting the film to the saponification treatment. The polarizing plate or the liquid crystal display device uses the film.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the protection film for polarizing plates, a polarizing plate, and the liquid crystal display that used them.

[0002]

[Description of the Prior Art] In various image display devices like a liquid crystal display (LCD), a plasma display panel (PDP), and an electroluminescence display (ELD) and a cathode-ray tube display (CRT), an acid-resisting film and an anti-glare film are arranged on the surface of a display, in order to prevent the contrast fall by reflection of outdoor daylight, or reflected [an image]. Especially, the liquid crystal display which has arranged the acid-resisting film and the anti-glare film in connection with big screen-ization progressing in a liquid crystal display (LCD) is increasing. A polarizing plate is an indispensable optical material in a liquid crystal display (LCD). Generally the polarizing plate is having structure where the deviation film is protected by the protection film of two sheets. Thin-ization of large cost reduction and a display is attained by giving an acid-resisting function and an anti-dazzle function to these protection films. The protection film used for a polarizing plate on the other hand needs to have sufficient adhesion, when sticking with the deviation film. Carrying out saponification processing of the protection film, and carrying out hydrophilization processing of the front face of a protection film as the technique of improving adhesion with the deviation film, is usually performed. Saponification processing is carrying out, after forming an acid-resisting layer and an anti-glare layer on a protection film, and can reduce cost more. In saponification processing, lye hydrolyzes near the front face of a protection film. When saponification processing of the protection film which gave acid resistibility ability and anti-dazzle property ability is carried out, the adhesion of the layer formed on the protection film is worsened, or acid resistibility ability and anti-dazzle property ability are changed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve is for it to be cheap and offer the protection film for polarizing plates which is excellent in acid resistibility ability and anti-dazzle property ability in large quantities. Another technical problem which this invention tends to solve is to offer the protection film for polarizing plates from which acid resistibility ability and anti-dazzle property ability do not change with saponification processings. Another technical problem to the pan which this invention tends to solve is to offer acid-resisting processing, the polarizing plate by which anti-glare treatment is carried out, and a liquid crystal display with a suitable means.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Many above-mentioned technical problems of this invention were attained by the protection film for polarizing plates of the following configuration, the polarizing plate, and the liquid crystal display.

- (1) The protection film for polarizing plates characterized by being obtained by carrying out saponification processing after forming this outermost layer on this transparence base material in the

protection film for polarizing plates which has the outermost layer which makes a fluorine-containing compound a subject on a transparence base material.

(2) The protection film for polarizing plates given in (1) to which a contact angle [as opposed to the water of the front face of the transparence base material of the opposite side in the side which has this outermost layer] is characterized by being 40 degrees or less.

(3) It is a protection film for polarizing plates given in (1) which adjoins this outermost layer, has a polymer layer, and is characterized by forming this polymer layer of the crosslinking reaction or the polymerization reaction of an ionizing-radiation hardenability resin constituent, or (2).

(4) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (3) characterized by using a photopolymerization initiator as an initiator in the crosslinking reaction or the polymerization reaction of the ionizing-radiation hardenability resin constituent which forms this polymer layer.

(5) The protection film for polarizing plates of any one publication of claim 1-4 characterized by using an optical radical polymerization initiator as this initiator.

(6) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (5) characterized by using the optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold as this optical radical polymerization initiator.

(7) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (6) characterized by the mean particle diameter of a primary particle containing a particle 0.3 micrometers or less in this polymer layer.

(8) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (7) with which the refractive index of this polymer layer is characterized by being higher than the refractive index of this transparence base material.

(9) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (8) characterized by having a rebound ace court layer between this transparence base material and this polymer layer.

(10) this -- transparence -- a base material -- this -- the outermost -- a layer -- between -- a refractive index -- 1.40 - 1.80 -- mean particle diameter -- 0.5 - six -- micrometer -- it is -- a particle -- containing - a layer -- having -- things -- the description -- ** -- carrying out -- (-- one --) - (-- nine --) -- some -- one -- a ** -- a publication -- a polarizing plate -- ** -- protection -- a film .

(11) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (10) characterized by the particle whose mean particle diameter this refractive index is 0.5-6.0 micrometers in 1.40-1.80 being a resin particle.

(12) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (11) characterized by the particle whose mean particle diameter this refractive index is 0.5-6 micrometers in 1.40-1.80 containing in this polymer layer and/or this rebound ace court layer.

(13) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (12) characterized by for the fluorine-containing compound of this outermost layer being a fluorine-containing polymer, and this fluorine-containing polymer being a fluorine-containing polymer formed of crosslinking reaction or a polymerization reaction after spreading, coincidence, or spreading.

(14) The protection film for polarizing plates of any one publication of (3) - (13) with which the polymer layer which adjoins this outermost layer is characterized by forming the oxygen density in the ambient atmosphere below 15 volume %.

(15) The protection film for polarizing plates given in (14) to which this oxygen density is characterized by the ambient atmosphere below 15 volume % being realized by nitrogen purge.

(16) (14) characterized by this oxygen density being an ambient atmosphere below 6 volume %, or the protection film for polarizing plates given in (15).

(17) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (16) characterized by being the transparence base material with which this transparence base material is formed from triacetyl cellulose.

(18) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (17) characterized by the dynamic friction coefficient of the front face of the side which has this outermost layer being 0.25 or less.

(19) The protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (18) characterized by the contact angle over the water of the front face of the side which has this outermost layer being 90 degrees or more.

(20) this -- transparence -- a base material -- triacetyl cellulose -- a film -- it is -- triacetyl cellulose -- a solvent -- dissolving -- things -- preparing -- having had -- triacetyl cellulose -- a dope -- a monolayer -- flow casting -- two or more -- a layer -- co-casting -- or -- two or more -- a layer -- serially -- flow casting -- any -- flow casting -- an approach -- casting -- things -- producing -- having had -- things -- the description -- ** -- carrying out -- (-- one --) - (-- 19 --) -- some -- one -- a ** -- a publication -- a polarizing plate -- ** -- protection -- a film .

(21) The protection film for polarizing plates given in (20) characterized by being the triacetyl cellulose dope prepared when this triacetyl cellulose dope dissolved triacetyl cellulose in the solvent which does not contain dichloromethane substantially with a cooling solution process or an elevated-temperature solution process.

(22) Polarizing plate characterized by having the protection film for polarizing plates of any one publication of (1) - (21) at least in one side of the protection film of the deviation film.

(23) The liquid crystal display characterized by arranging the polarizing plate given in (22) on a liquid crystal display side.

[0005]

[Embodiment of the Invention] A synthetic-resin film is used for the transparence base material used for the protection film for [transparence base material] polarizing plates. the example of the ingredient of a synthetic-resin film -- cellulose ester (an example and triacetyl cellulose --) Diacetyl cellulose, cellulose propionate, a butyryl cellulose, an acetyl-propionyl cellulose, a polycarbonate, and polyester (an example --) Polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, Polly 1, 4-cyclohexane dimethylene terephthalate, Polyethylene -1, 2-JIFENOKISHI ethane -4, a 4'-dicarboxy rate, Polybutylene terephthalate, polystyrene (an example, syndiotactic polystyrene), Polyolefine (an example, polypropylene, polyethylene, the poly methyl pentene), polysulfone, polyether sulphone, polyarylate, polyether imide, polymethylmethacrylate, and a polyether ketone are contained. Triacetyl cellulose, a polycarbonate, polyethylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate are used preferably, and especially a desirable thing is triacetyl cellulose.

[0006] It is still more desirable to use the triacetyl cellulose film created monolayer flow casting, two or more layer co-casting, or by casting two or more layers by which flow casting approach of flow casting serially in the triacetyl cellulose dope prepared by dissolving triacetyl cellulose in a solvent as a transparence base material of this invention. The triacetyl cellulose film especially created from a viewpoint of environmental preservation using the triacetyl cellulose dope prepared by dissolving in the solvent which is not included substantially in dichloromethane by the cooling solution process or the elevated-temperature solution process in triacetyl cellulose is desirable.

[0007] The drum flow casting by which monolayer flow casting of triacetyl cellulose is indicated by JP,7-11055,A of a open patent official report etc., or band flow casting is mentioned, and co-casting of triacetyl cellulose which consists of two or more latter layers is indicated by JP,61-94725,A of a open patent official report, JP,62-43846,B, etc. Flow casting is serially performed by repeating monolayer flow casting. Each flow casting is halogenated hydrocarbon (dichloromethane etc.) about a raw material flake. alcohols and ester (a methanol, ethanol, butanol, etc.) (methyl formate --) Methyl acetate etc. is dissolved with solvents, such as ether (dioxane, dioxolane, diethylether, etc.). The solution (a dope is called) which added various kinds of additives, such as a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, a degradation inhibitor, a slipping agent, and an exfoliation accelerator, to this if needed On the base material which consists of level-type an endless metal belt or the rotating endless drum In case it casts with a dope supply means (a die is called), if it is a monolayer, monolayer flow casting of the single dope will be carried out. It is the approach of consisting of carrying out co-casting of the low concentration dope to the both sides of a high-concentration cellulose ester dope, if it is two or more layers, exfoliating the film which it is on a base material and with which extent desiccation was carried out and rigidity was given from a base material, passing a dryer part with various kinds of conveyance

means subsequently, and removing a solvent.

[0008] As above solvents for dissolving triacetyl cellulose, dichloromethane is typical. However, technically, although halogenated hydrocarbon like dichloromethane can be used satisfactory, if the triacetyl cellulose dope prepared by dissolving dichloromethane in the solvent included substantially is manufactured by the monolayer casting method, since dichloromethane will be emitted into atmospheric air in the manufacture process, it is desirable that halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane, is not substantially included from a viewpoint of environmental preservation or work environment. Saying "it does not contain substantially", the rate of the halogenated hydrocarbon in an organic solvent comes out less than 2% of the weight preferably less than 5% of the weight, and a certain thing is meant. Since the high dope of triacetyl cellulose concentration can be used for an inside flow casting layer as compared with an outside flow casting layer even if it casts the dope using the solvent which contains dichloromethane substantially with two or more layer co-casting method in the case of a co-casting method, the amount of the dichloromethane emitted into atmospheric air as a result can be decreased. Moreover, a flow casting rate can also be made high and it excels also in productivity. Of course, it is desirable that halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane, is not substantially included even if it is the case of a co-casting method.

[0009] In preparing the dope of triacetyl cellulose using the solvent which does not contain dichloromethane etc. substantially, a special solution process which is mentioned later becomes indispensable.

[0010] The first solution process is called a cooling solution process, and is explained below. It adds gradually, agitating triacetyl cellulose in a solvent first at the temperature (-10-40 degrees C) of the room temperature neighborhood. Next, mixture is cooled at -100--10 degree C (preferably - 80- -10 degrees C, still more preferably - 50- -20 degrees C, most preferably - 50- -30 degrees C). Cooling can be carried out in for example, a dry ice methanol bath (-75 degrees C) or the cooled diethylene-glycol solution (-30--20 degree C). Thus, if it cools, the mixture of triacetyl cellulose and a solvent will be solidified. Furthermore, if this is warmed at 0-200 degrees C (preferably 0-150 degrees C, still more preferably 0-120 degrees C, most preferably 0-50 degrees C), it will become the solution with which triacetyl cellulose flows in a solvent. Leaving it in a room temperature may also stop a temperature up, it may be under hot bath, and may be warmed.

[0011] The second approach is called an elevated-temperature solution process, and is explained below. It is added gradually, agitating triacetyl cellulose in a solvent first at the temperature (-10-40 degrees C) of the room temperature neighborhood. As for the triacetyl cellulose solution of this invention, it is desirable to add triacetyl cellulose and to make it swell beforehand in the partially aromatic solvent containing various solvents. In this method, although the dissolution concentration of triacetyl cellulose has 30 or less desirable % of the weight, it is desirable from the point of the drying efficiency at the time of film production that it is high concentration if possible. Next, organic solvent mixed liquor is heated by 70-240 degrees C under the pressurization of 0.2MPa-30MPa (preferably 80-220 degrees C, still more preferably 100-200 degrees C, most preferably 100-190 degrees C). Next, since these heating solutions cannot be applied if they remain as they are, it is necessary to cool them below to the lowest boiling point of the used solvent. In that case, it is common to cool at -10-50 degrees C, and to return to ordinary pressure. It is also at best still more desirable to leave the high-pressure elevated-temperature container with which the triacetyl cellulose solution is built in, and Rhine in a room temperature, and cooling may cool this equipment using refrigerants, such as cooling water. The thickness of a transparenance base material has good 1-300 micrometers, and 30-150 micrometers is 50-120 micrometers especially preferably preferably.

[0012] The protection film for polarizing plates of [outermost layer] this invention has the outermost layer which makes a fluorine-containing compound a subject. The outermost layer which makes a fluorine-containing compound a subject is used considering the low refractive-index layer or low refractive-index layer of the protection film for polarizing plates as a wrap stain-proofing barrier. As for the refractive index of a fluorine-containing compound, it is desirable that it is 1.35-1.50. It is 1.38-1.45 preferably [it is more desirable and] to 1.36-1.47, and a pan. Moreover, as for a fluorine-containing

compound, it is desirable that a fluorine atom is included in the range of 35 - 80 mass %, and it is still more desirable to contain in the range of 45 - 75 mass %. A fluorine-containing polymer, a fluorine-containing shiran compound, a fluorine-containing surfactant, the fluorine-containing ether, etc. are mentioned to a fluorine-containing compound. What was compounded by the crosslinking reaction or the polymerization reaction of the ethylene nature partial saturation monomer containing a fluorine atom as a fluorine-containing polymer is mentioned. Ester with a fluoro olefin (an example, fluoro ethylene, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, perfluoro -2, the 2-dimethyl -1, 3-JIOKI SOL), fluorination vinyl ether and fluorine permutation alcohol, an acrylic acid, or a methacrylic acid is contained in the example of the ethylene nature partial saturation monomer containing a fluorine atom. The copolymer which does not contain the repeat unit which contains a fluorine atom as a fluorine-containing polymer, and a fluorine atom and which consists of a structural unit repeatedly can also be used. The above-mentioned copolymer can be obtained by the polymerization reaction of the ethylene nature partial saturation monomer containing a fluorine atom, and the ethylene nature partial saturation monomer which does not contain a fluorine atom. As an ethylene nature partial saturation monomer which does not contain a fluorine atom an olefin (an example, ethylene, a propylene, an isoprene, and a vinyl chloride --) acrylic ester (an example and a methyl acrylate --), such as a vinylidene chloride methacrylic ester (an example --), such as an ethyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, ethylene glycol dimethacrylate, etc., styrene and its derivative (an example, styrene, a divinylbenzene, and vinyltoluene --) Vinyl ether, such as alpha methyl styrene (an example, methyl vinyl ether, etc.), Vinyl ester, acrylamides (an example, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, cinnamic acid vinyl, etc.) (an example, N-tert-butyl acrylamide, N-cyclohexyl acrylamide, etc.), methacrylamide, and acrylonitrile are mentioned.

[0013] As a fluorine-containing shiran compound, the silane compounds (an example, triethoxysilane (heptadeca fluoro - 1, 2, 2, and 2-tetradecyl), etc.) containing a perfluoroalkyl radical are mentioned. The hydrophilic part of a fluorine-containing surface active agent may be any of anionic, cationicity, nonionicity, and both sexes. And a part or all of a hydrogen atom of a hydrocarbon that constitutes a hydrophobic part is permuted by the fluorine atom.

[0014] The fluorine-containing ether is a compound currently generally used as lubricant. A perfluoro polyether etc. is mentioned as the fluorine-containing ether. Especially the thing for which the fluorine-containing polymer into which the structure of cross linkage was introduced is used for the outermost layer is desirable. The fluorine-containing polymer into which the structure of cross linkage was introduced is obtained by making the fluorine-containing polymer which has a cross-linking radical construct a bridge. The fluorine-containing polymer which has a cross-linking radical can be obtained by introducing a cross-linking radical into the fluorine-containing polymer which does not have a cross-linking radical as a side chain. As a cross-linking radical, it is desirable that they are light and the functional group in which it reacts to with UV irradiation, an electron beam (EB) exposure, or heating preferably, and a fluorine-containing polymer comes to have the structure of cross linkage. As a cross-linking radical, radicals, such as acryloyl, methacryloyl ones, isocyanate, epoxy, an aziridine, oxazoline, an aldehyde, carbonyl, a hydrazine, carboxyl, methylol, and activity methylene, are mentioned. A commercial item may be used as a fluorine-containing polymer which has a cross-linking radical. As for the crosslinking reaction of the fluorine-containing polymer which has a cross-linking radical, it is desirable to carry out the coating liquid for forming the outermost layer an optical exposure, an electron ray beam exposure, and by heating after spreading, coincidence, or spreading.

[0015] The outermost layer can contain bulking agents (for example, a non-subtlety particle, an organic particle, etc.), a slipping agent, surfactants (silicon compounds, such as dimethyl silicon etc.), etc. in addition to a fluorine-containing compound. In this invention, the mass section which a fluorine-containing compound occupies in the outermost layer, saying "let a fluorine-containing compound be a subject" means preferably that it is 70 or more 50 or more. As for the outermost layer, it is desirable to form a fluorine-containing compound and the other coating liquid which dissolves or distributed the arbitration component contained by request after spreading, coincidence, or spreading by the crosslinking reaction by an optical exposure, an electron ray beam exposure, or heating or the

polymerization reaction. When using the outermost layer as a low refractive-index layer, 30-200nm of thickness is desirable, and 50-150nm is 60-120nm especially preferably more preferably. When using the outermost layer as a stain-proofing barrier, 3-50nm of thickness is desirable, and 5-35nm is 7-25nm especially preferably more preferably. In order to improve the physical reinforcement (****-proof etc.) of the protection film for polarizing plates, as for the dynamic friction coefficient of the front face of the side which has the outermost layer, it is desirable that it is 0.25 or less. The dynamic friction coefficient indicated here applies a 0.98-N load to a stainless steel fastball with a diameter of 5mm, and says the front face of the side which has the outermost layer when moving the front face of the side which has the outermost layer by part for 60cm/in rate, and the dynamic friction coefficient between stainless steel fastballs with a diameter of 5mm. It is 0.17 or less preferably and is 0.15 or less especially preferably. Moreover, in order to improve the antifouling property ability of the protection film for polarizing plates, it is desirable that the contact angle over the water of the side which has the outermost layer is 90 degrees or more. Furthermore, it is 95 degrees or more preferably, and is 100 degrees or more especially preferably. As for the contact angle over water, not changing before and after saponification processing is desirable, and less than 10 degrees of variation are less than 5 degrees especially preferably.

[0016] The protection film for polarizing plates of [saponification processing] this invention is obtained by carrying out saponification processing, after forming the outermost layer which makes a fluorine-containing compound a subject on a transparence base material. saponification processing is appropriate in a film in well-known technique, for example, lye, -- time amount immersion is carried out and it carries out. After being immersed in lye, it is desirable for it to be immersed in an acid thin in fully rinsing with water, and to neutralize an alkali component so that an alkali component may not remain in the protection film for polarizing plates. By carrying out saponification processing, hydrophilization of the front face of the transparence base material of the opposite side is carried out to the side which has the outermost layer. With the side which has the outermost layer, the front face of the transparence base material of the opposite side is used for the protection film for polarizing plates, making it paste up with the deviation film. The front face by which hydrophilization was carried out is effective in especially improving an adhesive property with the deviation film which uses polyvinyl alcohol as a principal component. Moreover, since the dust in air stops being able to adhere easily, the front face by which hydrophilization was carried out is effective in dust being unable to enter easily between the deviation film and the protection film for polarizing plates, in case it is made to paste up with the deviation film, and preventing the point defect by dust. As for the side which has the outermost layer, it is [saponification processing] desirable to carry out so that the contact angle over the water of the front face of the transparence base material of the opposite side may become 40 degrees or less. Furthermore, 30 degrees or less are 20 degrees or less especially preferably preferably.

[0017] A [polymer layer] polymer layer is formed in the layer (that is, lower layer which touches the outermost layer) which adjoins the outermost layer of this invention. A polymer layer is formed of the crosslinking reaction or the polymerization reaction of an ionizing-radiation hardenability resin constituent. For example, the coating liquid containing polyfunctional monomer and polyfunctional oligomer of ionizing-radiation hardenability can be applied on a transparence base material, and polyfunctional monomer and polyfunctional oligomer can be formed crosslinking reaction or by carrying out a polymerization reaction. As the polyfunctional monomer of ionizing-radiation hardenability, or a functional group of polyfunctional oligomer, the thing of light, an electron ray, and radiation polymerization nature is desirable, and a photopolymerization nature functional group is desirable especially. As a photopolymerization nature functional group, the polymerization nature functional group of partial saturation, such as an acryloyloxy radical, a methacryloyloxy radical, a vinyl group, a styryl radical, and an allyl group, etc. is mentioned, and an acryloyloxy radical is desirable especially.

[0018] As an example of photopolymerization nature polyfunctional monomer of having a photopolymerization nature functional group Neopentyl glycol acrylate, 1,6-hexanediol (meta) acrylate, The acrylic-acid (meta) diester of alkylene glycol, such as propyleneglycol di(meth) acrylate; Triethylene glycol di(metha)acrylate, Zypromene GURIKORUJI (meta) acrylate, Porethylene glycol

di(metha)acrylate, Polypropylene GURIKORUJI Polyoxy alkylene glycol, such as acrylate, (Meta) (Meta) acrylic-acid diester; -- acrylic-acid (meta) diester [of polyhydric alcohol, such as pentaerythritol di(metha)acrylate,]; -- a 2 and 2-bis{4-(acryloxy diethoxy) phenyl} propane -- Acrylic-acid (meta) diester [of ethylene oxide, such as a 2-2-bis{4-(acryloxy poly propoxy) phenyl} propane, or a propylene oxide addition product]; etc. can be mentioned. Furthermore, epoxy (meta) acrylate, urethane (meta) acrylate, and polyester (meta) acrylate are preferably used as photopolymerization nature polyfunctional monomer.

[0019] Especially, the ester of polyhydric alcohol and an acrylic acid (meta) is desirable. The polyfunctional monomer which has three or more (meth)acryloyloxy radicals in 1 molecule is desirable still more preferably. Specifically TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, trimethylolethane tri (metha)acrylate, 1, 2, 4-cyclohexane tetrapod (meta) acrylate, PENTA glycerol RUTORI acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, A (***) pentaerythritol thoria chestnut rate, (***) pentaerythritol pentaacrylate, (***) -- pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate and (***) -- pentaerythritol hexa (meta) acrylate, a tripentaerythritol thoria chestnut rate, tripentaerythritol HEKISATORI acrylate, etc. are mentioned.

[0020] Polyfunctional monomer may use two or more kinds together. It is desirable to use a photopolymerization initiator for the polymerization reaction of photopolymerization nature polyfunctional monomer. As a photopolymerization initiator, an optical radical polymerization initiator has desirable especially desirable optical radical polymerization initiator and optical cationic initiator. As an optical radical polymerization initiator, acetophenones, benzophenones, the benzoyl benzoate of MIHIRA, alpha-AMIROKI SIMM ester, tetramethylthiuram monosulfide, and thioxan tons are mentioned, for example. As a commercial optical radical polymerization initiator, KAYACURE by Nippon Kayaku Co., Ltd. (DETX-S, BP- 100, BDMK, CTX and BMS, 2- EAQ, ABQ, CPTX, EPD, ITX, QTX, BTC, MCA, etc.), Ciba-Geigy Japan IRGACURE (651, 184, 500, 907, 369, 1173, 2959, 4265, 4263, etc.), Sartomer Esacure (KIP100F, KB1, EB3, BP, X33, KT046, KT37, KIP150, TZT) etc. is mentioned. Especially, the optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold is desirable. About the optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold, Ciba-Geigy Japan IRGACURE (651,184,907) etc. is mentioned as an optical radical polymerization initiator of the optical cleavage mold of marketing indicated by the newest UV hardening technique (P.159, issuer; quantity Kazuhiro Usu, a publishing office; TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD., 1991 issue). As for a photopolymerization initiator, it is desirable to use it in the range of 0.1 - 15 weight section to the polyfunctional monomer 100 weight section, and it is the range of 1 - 10 weight section more preferably. In addition to a photopolymerization initiator, a photosensitizer may be used. As an example of a photosensitizer, n butylamine, triethylamine, tri-n-butyl phosphine, Michler's ketone, and a thioxan ton can be mentioned. As a commercial photosensitizer, KAYACURE (DMBI, EPA) by Nippon Kayaku Co., Ltd. etc. is mentioned. As for a photopolymerization reaction, it is desirable after spreading of a polymer layer, and desiccation to carry out by UV irradiation.

[0021] As for a polymer layer, it is desirable that the mean particle diameter of a primary particle contains a particle 0.3 micrometers or less. Mean particle diameter here is a weight mean diameter. The polymer layer which does not spoil transparency can be formed by setting mean particle diameter of a primary particle to 0.3 micrometers or less. A non-subtlety particle and an organic particle are mentioned as a particle. A particle has the function to suppress hardening contraction of a polymer layer while making the degree of hardness of a polymer layer high. Moreover, it is added by the purpose which controls the refractive index of a polymer layer. As an example of a non-subtlety particle, particles, such as a silicon dioxide, a titanium dioxide, a zirconium dioxide, an aluminum oxide, tin oxide, ITO, a zinc oxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, talc, a kaolin, and a calcium sulfate, are mentioned. Preferably, they are a silicon dioxide, a titanium dioxide, a zirconium dioxide, an aluminum oxide, tin oxide, ITO, and a zinc oxide. As an example of an organic particle, particles, such as a methacrylic-acid-methyl acrylate copolymer, silicon resin, polystyrene, a polycarbonate, an acrylic-acid-styrene copolymer, benzoguanamine resin, melamine resin, polyolefine, polyester, a polyamide, polyimide, and polyfluoroethylene, are mentioned. When using it in order to make the degree of

hardness of a polymer layer high or to control a refractive index, it is desirable that it is a non-subtlety particle. The desirable mean particle diameter of the primary particle of a particle is 0.01-0.15 micrometers more preferably, and is 0.02-0.05 micrometers especially preferably 0.02-0.10 micrometers still more preferably 0.005-0.2 micrometers. Although it is not necessary to distribute minutely until a particle not necessarily turns into a primary particle into a polymer layer, distributing as minutely as possible is desirable. In mean particle diameter, the particulate material size of the particle in a polymer layer is 0.01-0.20 micrometers more preferably, and is 0.03-0.08 micrometers especially preferably 0.02-0.15 micrometers still more preferably 0.005-0.30 micrometers preferably. the content of the particle in a polymer layer is one to 65 volume % to the volume of a polymer layer -- desirable -- more -- desirable -- three to 55 volume % -- it is five to 50 volume % especially preferably. When producing the protection film for polarizing plates which has the more excellent acid resistibility ability, as for the refractive index of a polymer layer, it is desirable that it is higher than the refractive index of a transperence base material. The polymer layer which has a high refractive index can be formed by crosslinking reaction or polymerization reactions, such as an ionizing-radiation hardenability resin constituent containing atoms, such as an ionizing-radiation hardenability resin constituent containing a ring, an ionizing-radiation hardenability resin constituent containing halogenation elements other than a fluorine (for example, Br, I, Cl, etc.), and S, N, P. Moreover, distribute minutely the non-subtlety particle which has a high refractive index, a polymer layer is made to contain, and it can also form. It is more desirable to distribute minutely the non-subtlety particle which has a high refractive index, and to make a polymer layer contain. As a non-subtlety particle which has a high refractive index, a titanium dioxide, a zirconium dioxide, tin oxide, ITO, and a zinc oxide are mentioned, and desirable non-subtlety particles are a titanium dioxide, a zirconium dioxide, and tin oxide. in order to produce the protection film for polarizing plates excellent in acid resistibility ability, the refractive indexes of a polymer layer are 1.55-2.40 -- desirable -- more -- desirable -- 1.60-2.10 -- it is 1.60-2.00 especially preferably. [0022] It is 3% or less that it is 5% or less desirable still more preferably, and Hayes of a polymer layer is 1% or less especially preferably. In order to make the Hayes value into this range, the particle 0.3 micrometers or less of this invention can be attained by making it distribute more minutely in a polymer layer. The particle which gives the anti-dazzle property later mentioned in addition to the components (a particle, a polymerization initiator, photosensitizer, etc.) mentioned above to a polymer layer, resin, a dispersant, a surfactant, an antistatic agent, a silane coupling agent, a thickener, a coloring inhibitor, a coloring agent (a pigment, color), a defoaming agent, a leveling agent, a flame retarder, an ultraviolet ray absorbent, an adhesion grant agent, polymerization inhibitor, an antioxidant, a surface treatment agent, etc. can also be added. An application can design the thickness of a polymer layer appropriately. When designing so that it may have a function as a rebound ace court layer, it is desirable that it is 0.2-10 micrometers, and it is 0.7-5 micrometers especially preferably 0.5-7 micrometers more preferably. In order to design so that it may have a function as optical interference layers (the high refractive-index layer mentioned later, a medium refractive index layer, low refractive-index layer, etc.), it is desirable that it is 0.01-0.3 micrometers, and it is 0.04-0.15 micrometers especially preferably 0.03-0.2 micrometers more preferably. The reinforcement of a polymer layer is JIS. It is desirable that it is more than H, it is a pencil hardness test according to K5400, and it is [it is still more desirable that it is more than 2H, and] most desirable that it is more than 3H. As for the crosslinking reaction or the polymerization reaction of an ionizing-radiation hardenability resin constituent, in formation of a polymer layer, it is desirable that an oxygen density carries out in the ambient atmosphere below 15 volume %. When an oxygen density forms a polymer layer in the ambient atmosphere below 15 volume %, the adhesive property between a polymer layer and the outermost layer is improvable. It is that an oxygen density forms in the ambient atmosphere below 6 volume % preferably by the crosslinking reaction or the polymerization reaction of an ionizing-radiation hardenability resin constituent, and an oxygen density is [an oxygen density] below 2 volume % especially preferably below 3 volume % still more preferably. As the technique of making an oxygen density below 15 volume %, permuting atmospheric air (nitrogen concentration about 79 volume %, oxygen density about 21 volume %) with another gas is permuting with nitrogen preferably desirable especially (nitrogen purge).

[0023] In order to give physical reinforcement (damage resistance etc.) to the protection film for polarizing plates, and a polarizing plate, as for a [rebound ace court layer] rebound ace court layer, it is desirable to prepare in the front face of a transparence base material. As for a rebound ace court layer, it is desirable that the polymer which has the structure of cross linkage is included. The rebound ace court layer containing the polymer which has the structure of cross linkage can apply the coating liquid containing polyfunctional monomer and a polymerization initiator on a transparence base material, and can form polyfunctional monomer crosslinking reaction or by carrying out a polymerization reaction. As a functional group of polyfunctional monomer, the thing of ionizing-radiation polymerization nature, such as photopolymerization nature, an electron ray, and a radiation, and thermal polymerization nature is desirable, and a photopolymerization nature functional group is desirable especially. As a photopolymerization nature functional group, the polymerization nature functional group of partial saturation, such as an acryloyloxy radical, a methacryloyloxy radical, a vinyl group, a styryl radical, and an allyl group, etc. is mentioned, and an acryloyloxy radical is desirable especially.

[0024] What was illustrated in the polymer layer of this invention as an example of photopolymerization nature polyfunctional monomer can be used preferably. Polyfunctional monomer may use two or more kinds together. It is desirable to use a photopolymerization initiator and a photosensitizer for the crosslinking reaction or the polymerization reaction of photopolymerization nature polyfunctional monomer. What was illustrated in the polymer layer of this invention as a photopolymerization initiator or a photosensitizer can be used preferably. As for a photopolymerization initiator, it is desirable to use it in the range of 0.1 - 15 weight section to the polyfunctional monomer 100 weight section, and it is the range of 1 - 10 weight section more preferably. As for a photopolymerization reaction, it is desirable after spreading of a rebound ace court layer, and desiccation to carry out by UV irradiation.

[0025] It is desirable that the mean particle diameter of a primary particle makes a rebound ace court layer contain a particle 0.3 micrometers or less. A particle has the function to suppress hardening contraction of a rebound ace court layer while making high the degree of hardness of a rebound ace court layer. Moreover, it is added by the purpose which controls the refractive index of a rebound ace court layer. The mean particle diameter of a primary particle can use preferably what was illustrated in the polymer layer of this invention as a particle 0.3 micrometers or less. Moreover, it is desirable to distribute minutely in a rebound ace court layer so that transparency may not be spoiled.

[0026] To a rebound ace court layer or its coating liquid, a coloring agent (a pigment, color), a defoaming agent, a thickener, a leveling agent, a flame retarder, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, and the resin for reforming may be added further. As for the thickness of a rebound ace court layer, it is desirable that it is 1-15 micrometers. As for a rebound ace court layer, it is also desirable to form more than two-layer on a transparence base material. When forming the outermost layer of this invention on a rebound ace court layer, a rebound ace court layer can also serve as the polymer layer mentioned above. As for a rebound ace court layer, it is desirable to form between a transparence base material and the polymer layer mentioned above. The reinforcement of a rebound ace court layer is JIS. It is desirable that it is more than H, it is a pencil hardness test according to K5400, and it is [it is still more desirable that it is more than 2H, and] most desirable that it is more than 3H.

[0027] The protection film for [with a mean particle diameter of 0.5-6.0 micrometers particle] polarizing plates can make the layer formed on the transparence base material contain the particle whose mean particle diameter it is refractive indexes 1.40-1.80, and is 0.5-6.0 micrometers, in order to give an anti-dazzle function. Mean particle diameter here is a weight mean diameter of an aggregated particle (it is a primary particle when the particle is not condensing). Irregularity which scatters light over the front face of the outermost layer of the protection film for polarizing plates is formed, and anti-dazzle property is made to discover by making a particle contain. As for a particle, an inorganic particle and an organic particle are mentioned. As an example of an inorganic particle, particles, such as a silicon dioxide, a titanium dioxide, a zirconium dioxide, an aluminum oxide, tin oxide, ITO, a zinc oxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, talc, a kaolin, and a calcium sulfate, are mentioned. A silicon dioxide and an aluminum oxide are desirable. As an organic particle, a resin particle is desirable. As an example of a resin particle, the particle produced from silicon resin, melamine resin, benzoguanamine resin,

polymethylmethacrylate resin, polystyrene resin, and polyvinylidene fluoride resin is mentioned. It is the particle produced from melamine resin, benzoguanamine resin, polymethylmethacrylate resin, and polystyrene resin preferably, and is the particle especially produced from benzoguanamine resin and polystyrene resin preferably. It is more desirable to be a resin particle as a particle used in order to give an anti-dazzle function to the protection film for polarizing plates. 1.0-5.0 micrometers of 1.5-4.0 micrometers of mean particle diameter of a particle are 1.7-3.5 micrometers especially preferably still more preferably preferably. The particle size distribution of a particle is so desirable that it is narrow. As for the refractive index of a particle, it is desirable that it is 1.50-1.75, and it is still more desirable that it is 1.55-1.70. Moreover, as for a particle, it is desirable to use the particle which has a near refractive index with the refractive index of the layer which makes a particle contain. the refractive index of the layer which the refractive index of a particle makes contain a particle -- receiving -- a refractive-index difference -- less than 0.1 particles -- desirable -- more -- desirable -- less than 0.05 particles -- they are less than 0.03 particles especially preferably. You may use it, combining the particle from which mean particle diameter differs two or more. Moreover, it is also desirable to use it, combining the particle of the different quality of the material two or more. It can add in the layer formed on the transparence base material, and a particle can be used as an anti-glare layer. Especially the thing for which it adds in the polymer layer and rebound ace court layer which were mentioned above, and an anti-dazzle function is given is desirable. It is desirable that it is 3 - 30%, as for Hayes of an anti-glare layer, it is still more desirable that it is 5 - 20%, and it is most desirable that it is 7 - 20%.

[0028] The example of a configuration of the protection film for polarizing plates of [configuration of protection film for polarizing plates] this invention is explained quoting a drawing. Drawing 1 is the sectional view showing typically the lamination of the protection film for polarizing plates which has an acid-resisting function or an anti-dazzle function. The mode shown in drawing 1 (a) has the lamination of the sequence of the low refractive-index layer 2 which are the transparence base material 1 and the outermost layer. The mode shown in drawing 1 (b) has the lamination of the sequence of the transparence base material 1, the rebound ace court layer 3 which is a polymer layer, and the low refractive-index layer 2 which is the outermost layer. The mode shown in drawing 1 (c) has the lamination of the sequence of the transparence base material 1, the anti-glare layer 4 which is a polymer layer, and the low refractive-index layer 2 which is the outermost layer. The particles 5 contained in an anti-glare layer are the refractive indexes 1.40-1.80 of this invention, and are particles whose mean particle diameter is 0.5-6 micrometers. The mode shown in drawing 1 (d) has the lamination of the sequence of the transparence base material 1, the rebound ace court layer 3, the anti-glare layer 4 that is a polymer layer, and the low refractive-index layer 2 which is the outermost layer. The particles 5 contained in an anti-glare layer 4 are the refractive indexes 1.40-1.80 of this invention, and are particles whose mean particle diameter is 0.5-6 micrometers. Drawing 1 (a) In the mode shown in - (d), the transparence base material 1 and the low refractive-index layer 2 have the refractive index with which are satisfied of the following relation.

It is desirable at the point which can produce the protection film for polarizing plates which has the acid resistibility ability that the low refractive-index layer 2 satisfies the following formula (I) excelled [ability] in lamination like refractive-index drawing 1 [of the refractive-index > low refractive-index layer of a transparence base material] (a) - (d), or anti-dazzle property ability.

[0029]

[Equation 1]

$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \dots$ Formula (I)

[0030] The number of m is odd [forward] (generally 1) among a formula (I), and n_1 is the refractive index of a low refractive-index layer, and d_1 is the thickness (nm) of a low refractive-index layer.

Moreover, λ is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm). in addition, it means that m (forward odd number -- it is generally 1) which fills a formula (I) in the range of the above-mentioned wavelength as filling the above-mentioned formula (I) exists. Moreover, as for the polymer layer of this invention, in the lamination of drawing 1, it is desirable that it is higher than the refractive index of a transparence base material.

[0031] Drawing 2 is the sectional view showing typically the lamination of the protection film for polarizing plates which has the further excellent acid resistibility ability. The mode shown in drawing 2 (a) has the lamination of the sequence of the transparence base material 1, the rebound ace court layer 3, the high refractive-index layer 6 that is a polymer layer, and the low refractive-index layer 2 which is the outermost layer. The transparence base material 1, the high refractive-index layer 6, and the low refractive-index layer 2 have the refractive index with which are satisfied of the following relation. The refractive index of the refractive-index > low refractive-index layer of the refractive-index > transparence base material of a high refractive-index layer [0032] A high refractive-index layer is desirable at the point that the following formula (II) and a low refractive-index layer can produce the protection film for polarizing plates which has the acid resistibility ability in which it was further excellent to satisfy the following formula (III), respectively as indicated by JP,59-50401,A by lamination like drawing 2 (a).

[0033]

[Equation 2]

$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3$ Formula (II)

[0034] n is a positive integer (generally 1, 2, or 3) among a formula (II), and n_2 is the refractive index of a high refractive-index layer, and d_2 is the thickness (nm) of a high refractive-index layer. λ is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm).

[0035]

[Equation 3]

$(h\lambda/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (h\lambda/4) \times 1.3$ Formula (III)

[0036] The number of h is odd [forward] (generally 1) among a formula (III), and n_3 is the refractive index of a low refractive-index layer, and d_3 is the thickness (nm) of a low refractive-index layer. λ is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm). in addition, it means that n (the positive integer -- it is generally 1, 2, or 3) and h (the forward odd number -- it is generally 1) which fill a formula (II) in the range of each above-mentioned wavelength like the case of a formula (I) as filling the above-mentioned formula (II) and a formula (III) exist. The same is said of following and formula (IV)- (VI).

[0037] The mode shown in drawing 2 (b) has the lamination of the sequence of the transparence base material 1, the rebound ace court layer 3, a medium refractive index layer 7, the high refractive-index layer 6 that is a polymer layer, and the low refractive-index layer 2 which is the outermost layer. The transparence base material 1, a medium refractive index layer 7, the high refractive-index layer 6, and the low refractive-index layer 2 have the refractive index with which are satisfied of the following relation.

The following formula (IV) and a high refractive-index layer have a desirable medium refractive index layer at the point which can produce the protection film for polarizing plates which has the acid resistibility ability in which it was more excellent that the following formula (V) and a low refractive-index layer satisfy the following formula (VI), respectively as indicated by JP,59-50401,A by lamination like refractive-index drawing 2 (b) of the refractive-index > low refractive-index layer of the refractive-index > transparence base material of the refractive-index > medium refractive index layer of a high refractive-index layer.

[0038]

[Equation 4]

$(i\lambda/4) \times 0.7 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.3$ Formula (IV)

[0039] i is a positive integer (generally 1, 2, or 3) among a formula (IV), and n_4 is the refractive index of a medium refractive index layer, and d_4 is the thickness (nm) of a medium refractive index layer. λ is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm).

[0040]

[Equation 5]

$(j\lambda/4) \times 0.7 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 1.3$ Formula (V)

[0041] j is a positive integer (generally 1, 2, or 3) among a formula (V), and n_5 is the refractive index of

a high refractive-index layer, and d_5 is the thickness (nm) of a high refractive-index layer. λ is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm).

[0042]

[Equation 6]

$(\lambda/4) \times 0.7 < n_6 d_6 < (\lambda/4) \times 1.3$... Formula (VI)

[0043] The number of k is odd [forward] (generally 1) among a formula (VI), and n_6 is the refractive index of a low refractive-index layer, and d_6 is the thickness (nm) of a low refractive-index layer. λ is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm). In addition, the high refractive index indicated here, medium refractive index, and a low refractive index mean the height of the relative refractive index between layers. It is also desirable to produce the protection film for polarizing plates which is made to contain the particle whose mean particle diameter is 0.5-6 micrometers in the refractive indexes 1.40-1.80 of this invention mentioned above in the rebound ace court layer, the medium refractive index layer, and the high refractive-index layer, and has an anti-dazzle function.

[0044] The high refractive-index layer and medium refractive index layer which carried out the [layer of others of protection film for polarizing plates] above-mentioned can be prepared in order to produce the protection film for polarizing plates which has the more excellent acid resistibility ability. Especially the thing to establish for a high refractive-index layer is desirable. When forming a high refractive-index layer or a medium refractive index layer in the layer (that is, lower layer which touches the outermost layer) which adjoins the outermost layer of this invention, a high refractive-index layer or a medium refractive index layer serves as the polymer layer of this invention. the refractive indexes of a high refractive-index layer are 1.65-2.40 -- good **** -- it is 1.70-2.20 more preferably. As for the refractive index of a medium refractive index layer, it is desirable that it is 1.65-1.85, and it is 1.65-1.75 more preferably.

[0045] A high refractive-index layer and a medium refractive index layer can be formed the same with having described the polymer layer of this invention. It is desirable to distribute minutely the non-subtlety particle which has a high refractive index preferably, to make it contain in a layer, and to form. It is 10-150nm that it is 5-200nm desirable still more preferably, and the thickness of a high refractive-index layer and a medium refractive index layer is 30-100nm especially preferably. It is 3% or less that it is 5% or less desirable still more preferably, and Hayes of a high refractive-index layer and a medium refractive index layer is 1% or less especially preferably. When forming a low refractive-index layer in the layer (that is, lower layer which touches the outermost layer) which adjoins the outermost layer of this invention, a low refractive-index layer serves as the polymer layer of this invention. As for the refractive index of a low refractive-index layer, it is desirable that it is 1.30-1.55, and it is still more desirable that it is 1.35-1.50. As for a low refractive-index layer, it is desirable that it is especially the layer which has a detailed opening between particles including the polymer and non-subtlety particle which are formed from an ionizing-radiation hardenability resin constituent. As a non-subtlety particle, the particle of LiF, MgF₂, and SiO₂ grade is desirable, for example, and especially SiO₂ is desirable especially. It is desirable that it is 30-200nm, as for the thickness of a low refractive-index layer, it is still more desirable that it is 50-150nm, and it is most desirable that it is 60-120nm. It is desirable that it is 5% or less, as for Hayes of a low refractive-index layer, it is still more desirable that it is 3% or less, and it is most desirable that it is 1% or less. The reinforcement of a high refractive-index layer, a medium refractive index layer, and a low refractive-index layer is JIS. K It is desirable that it is more than H in the pencil hardness test according to 5400, it is still more desirable that it is more than 2H, and it is most desirable that it is more than 3H. The layer except having stated above may be prepared in the protection film for polarizing plates. For example, a glue line, a shielding layer, a slipping layer, and an antistatic layer may be prepared. A shielding layer is prepared in order to cover an electromagnetic wave and infrared radiation.

[0046] In order that the protection film for polarizing plates of [protection film for polarizing plates] this invention may improve physical reinforcement (damage resistance etc.), as for the dynamic friction coefficient of the front face of the side which has the outermost layer, it is desirable that it is 0.25 or less.

The dynamic friction coefficient indicated here applies a 0.98-N load to a stainless steel fastball with a diameter of 5mm, and says the front face of the side which has the outermost layer when moving the front face of the side which has the outermost layer by part for 60cm/in rate, and the dynamic friction coefficient between stainless steel fastballs with a diameter of 5mm. It is 0.17 or less preferably and is 0.15 or less especially preferably. Moreover, in order to improve antifouling property ability, as for the protection film for polarizing plates, it is desirable that the contact angle over the water of the front face of the side which has the outermost layer is 90 degrees or more. Furthermore, it is 95 degrees or more preferably, and is 100 degrees or more especially preferably. As for the contact angle over a dynamic friction coefficient and water, it is desirable to be maintained even after using it for a polarizing plate. When the protection film for polarizing plates has an anti-dazzle function, it is desirable that it is 3 - 30%, as for Hayes, it is still more desirable that it is 5 - 20%, and it is most desirable that it is 7 - 20%.

[0047] As for each class which constitutes the protection film for polarizing plates of [method etc. this inventions of forming the protection film for polarizing plates], what was produced by the applying method is desirable. When forming by spreading, each class can be produced with a dip coating method, the Ayr knife coat method, the curtain coat method, the roller coat method, the wire bar coat method, the gravure coat method, or an extrusion die coating method (U.S. Pat. No. 2,681,294 number specification publication). You may apply more than two-layer to coincidence. About the approach of coincidence spreading, each specification of a U.S. Pat. No. 2,761,791 number, said 2,941,898 numbers, said 3,508,947 numbers, and said 3,526,528 numbers and Yuji Harasaki work, coating engineering, 253 pages, and Asakura Publishing (1973) have a publication. Moreover, on each class of the protection film for polarizing plates, polymerization inhibitor, a leveling agent, a thickener, a coloring inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, a silane coupling agent, an antistatic agent, an adhesion grant agent, etc. may be added in addition to the components (a particle, a polymer, a dispersion-medium object, a polymerization initiator, polymerization promotor, etc.) mentioned above.

[0048] [Liquid crystal display] drawing 3 is the outline sectional view showing typically various modes which apply the protection film for polarizing plates of this invention to a liquid crystal display. Drawing 3 (a) and (b) are the desirable modes of the protection film for polarizing plates. In drawing 3 (a), the transparence base material 1 has pasted the polarization film 8 through the binder layer 9, and the protection film for polarizing plates has pasted up the protection film 10 of the polarization film 8 on the image display side of a liquid crystal display through the binder layer 9. In drawing 3 (b), the transparence base material 1 has pasted the direct polarization film 8, and the protection film for polarizing plates has pasted up the protection film 10 of the polarization film 8 on the image display side of a liquid crystal display through the binder layer 9.

[0049]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, the range of this invention is ***** (ed) rather and interpreted by this.

[0050] [Example 1-1]

(Preparation of the coating liquid for low refractive-index layers) 8.0g [of methyl-ethyl-ketone dispersion liquid of a silica particle] (MEK-ST and solid content concentration 30 mass %, product made from Nissan Chemistry) and methyl-ethyl-ketone 100.0g was added and stirred to heat cross-linking fluorine-containing polymer (OPUSUTA JN7228, solid content concentration 6 mass %, product made from JSR) 93.0g of a refractive index 1.42. It filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures, and the coating liquid for low refractive-index layers was prepared.

(Production of an acid-resisting film) On the triacetyl cellulose film (TAC-TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of 80 micrometers of thickness, the above-mentioned coating liquid for low refractive-index layers was used, and the bar coating machine was applied. After drying at 80 degrees C, it heated for 10 minutes at 120 more degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed. Thus, the acid-resisting film was produced.

(Production of the protection film for polarizing plates) The 1.5-N sodium-hydroxide water solution was prepared, and it was kept warm at 50 degrees C. The 0.01-N dilute-sulfuric-acid water solution was prepared. After the produced acid-resisting film was immersed in the above-mentioned sodium-

hydroxide water solution for 2 minutes, it was immersed in water and the sodium-hydroxide water solution was fully flushed. Subsequently, after being immersed in the above-mentioned dilute-sulfuric-acid water solution for 1 minute, it was immersed in water and the dilute-sulfuric-acid water solution was fully flushed. Furthermore, the acid-resisting film was fully dried at 100 degrees C. Thus, the protection film for polarizing plates was produced.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The following items were evaluated about the produced protection film for polarizing plates. A result is shown in Table 1.

(1) Peeling of the film in the evaluation saponification processing process of peeling of the film by saponification processing was evaluated. Saponification processing of the acid-resisting film of 100 sheets was carried out. The existence of peeling of the film saponification processing before and after saponification processing was observed visually, and the following three-stage evaluation was performed.

O Thing ** in which peeling was not accepted at all in all :100 sheets : what peeling was accepted in carried out gas conditioning of the protection film for evaluation polarizing plates of the thing (2) squares adhesion which had for five sheets what [good] thing x:peeling of less than five sheets was accepted in for 2 hours on the conditions of the temperature of 25 degrees C, and 60% of relative humidity. In the front face of the side which has the outermost layer of the protection film for polarizing plates, with the cutter knife, 11 length and slitting of 11 width were put in in a grid pattern, and the adherence test in the polyester adhesive tape (NO.31B) by NITTO DENKO CORP. was repeated in the same location, and was performed 3 times. The existence of peeling of the film was observed visually and the following three-stage evaluation was performed.

O : -- 100 -- a measure -- setting -- peeling -- completely -- accepting -- having not had -- a thing -- ** -- : -- peeling -- accepting -- having had -- a thing -- two -- measures -- less than -- a thing -- x -- : -- peeling -- accepting -- having had -- a thing -- two -- measures -- having surpassed -- a thing -- (-- three - -) -- a dynamic friction coefficient -- evaluation -- a polarizing plate -- ** -- protection -- a film -- the outermost -- a layer -- having -- a side -- a front face -- slipping -- a sex -- an index -- ***** -- a dynamic friction coefficient -- having evaluated . After the dynamic friction coefficient carried out gas conditioning of the sample for 2 hours on the conditions of the temperature of 25 degrees C, and 60% of relative humidity, it is a dynamical friction measurement machine (HEIDON-14), and was measured using the stainless steel fastball with a diameter of 5mm by part for 60cm/in 0.98 Ns of loads, and rate.

(4) Gas conditioning of the protection film for evaluation polarizing plates of a pencil degree of hardness was carried out for 2 hours on the conditions of the temperature of 25 degrees C, and 60% of relative humidity. In the front face of the side which has the outermost layer of the protection film for polarizing plates, the pencil degree of hardness was evaluated according to the evaluation approach of the pencil degree of hardness specified to JIS-K -5400 using the pencil for a trial which JIS-S -6006 specifies.

However, the load was set to 4.9 Ns.

(5) In the front face of the side which has the outermost layer of the protection film for evaluation polarizing plates of steel wool grinding resistance, the condition of the blemish when applying, going and coming back to the load of 1.96 N/cm² ten times to the steel wool of #0000 was observed, and the following three-stages estimated.

O : -- thing **: to which a blemish was not attached at all -- gas conditioning of the protection film for evaluation polarizing plates of the thing x:thing (6) contact angle to which the blemish was attached notably which cannot appear easily although a blemish is attached for a while was carried out for 2 hours on the conditions of the temperature of 25 degrees C, and 60% of relative humidity. The contact angle over the water of the front face of the side which has the outermost layer of the protection film for polarizing plates was evaluated.

(7) The fingerprint was made to adhere to the front face of the side which has the outermost layer of the protection film for evaluation polarizing plates of fingerprint wiping nature, the condition when wiping it off by the cleaning cross was observed, and the following three-stages estimated.

O : -- the front face of the side which has the outermost layer of the protection film for evaluation polarizing plates of the thing (8) Magic wiping nature which remained without the ability wiping off

most thing x:fingerprints which remained without the ability wiping off a part of thing **:fingerprint which was able to wipe off the fingerprint completely -- the oily Magic (ZEBRA maqui --) Red was made to adhere, the passage of time was carried out for 30 minutes, the condition when wiping it off by the cleaning cross was observed, and the following three-stages estimated.

O : what remained without the ability wiping off most thing x:Magic which remained without the ability wiping off some thing **:Magic which the Magic was able to wipe off completely [0051]

[Table 1]

	酸化処理 による膜 の剥がれ	基盤目 密着	動摩 擦係 数	鉛筆 硬度	スチール ウール擦 り耐性	接触角 (°)	指紋拭き 取り性	マジック 拭き取り 性
実施例1-1	○	○	0.11	B	△	100	○	○
実施例1-2	○	○	0.25	HB	×	102	○	○
実施例1-3	○	○	0.12	2H	△	100	○	○
実施例1-4	○	○	0.11	2H	○	105	○	○
比較例1	×	—	—	—	—	—	—	—
実施例1-5	○	○	0.11	3H	○	105	○	○
実施例1-6	○	○	0.11	2H	△	100	○	○
実施例1-7	○	○	0.12	2H	○	105	○	○
比較例2	×	—	—	—	—	—	—	—
実施例1-8	○	○	0.11	3H	○	105	○	○

[0052] [Example 1-2]

(Preparation of the coating liquid for rebound ace court layers) Into 250.0g (DESORAITO Z7526, solid content concentration 72 mass %, product made from JSR) of rebound ace court ingredients, methyl-ethyl-ketone 62.0g and cyclohexanone 88.0g were added and stirred. It filtered with the filter made from polypropylene of 0.4 micrometers of apertures, and the coating liquid for rebound ace court layers was prepared.

(Preparation of the coating liquid for low refractive-index layers) To fluorine-containing polymer (SAITOPPU CTX-809A, Asahi Glass Co., Ltd. make) 8.0g of marketing which is 200,000, 192.0g of weight average molecular weight added, and it stirred the commercial fluorine system solvent (FURORINATO FC77, product made from Sumitomo 3M) to it. It filtered with the filter made from polypropylene of 0.4 micrometers of apertures, and the coating liquid for low refractive-index layers was prepared.

(Production of an acid-resisting film) On the triacetyl cellulose film (TAC-TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of 80 micrometers of thickness, the bar coating machine was used and the above-mentioned coating liquid for rebound ace court layers was applied. After drying at 90 degrees C, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become the ambient atmosphere of 6 - 8 volume %, and the rebound ace court layer of 6.0 micrometers of thickness was formed. On the rebound ace court layer, the above-mentioned coating liquid for low refractive-index layers was used, and the bar coating machine was applied. After drying at 80 degrees C, it heated for 10 minutes at 120 more degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed. Thus, the acid-resisting film was produced.

(Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0053] [Example 1-3]

(Production of an acid-resisting film) On the triacetyl cellulose film (TAC-TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of 80 micrometers of thickness, the coating liquid for rebound ace court layers produced in the example 1-2 was applied using the bar coating machine. After drying at 90 degrees C, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, the ultraviolet rays of

illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become the ambient atmosphere of 2 - 4 volume %, and the rebound ace court layer with a thickness of 6.0 micrometers was formed. On the rebound ace court layer, the coating liquid for low refractive-index layers produced in the example 1-1 was applied using the bar coating machine. After drying at 80 degrees C, it heated for 10 minutes at 120 more degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed. Thus, the acid-resisting film was produced.

(Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0054] [Example 1-4]

(Preparation of the coating liquid for anti-glare layers) 20.0g (SX-200H, Soken Chemical & Engineering make) of bridge formation polystyrene particles of 2 micrometers of mean diameters was added to methyl-isobutyl-ketone 80.0g, it stirred by 5000rpm by high-speed DISUPA for 1 hour, and the dispersion liquid of a bridge formation polystyrene particle were prepared. Tetramethylolmethane triacrylate (NK ester A-TMM-3L, Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make) 126.0g was added and stirred to methyl-isobutyl-ketone 165.0g. Furthermore in this solution, 7.6g (IRGACURE 907, Ciba-Geigy Japan make) of optical radical polymerization initiators of the 29.0g of dispersion liquid of a bridge formation polystyrene particle and the optical cleavage mold which were prepared above was added and stirred. It filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid for anti-glare layers was prepared.

(Production of an anti-glare film) On the triacetyl cellulose film (TAC-TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of 80 micrometers of thickness, the coating liquid for anti-glare layers prepared above was applied using the bar coating machine. After drying at 90 degrees C, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become the ambient atmosphere of 2 - 4 volume %, and Hayes formed 17% of anti-glare layer. On the anti-glare layer, the coating liquid for low refractive-index layers prepared in the example 1-1 was applied using the bar coating machine. After drying at 80 degrees C, it heated for 10 minutes at 120 more degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed. Thus, the anti-glare film was produced.

(Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0055] [The example 1 of a comparison]

(Production of an anti-glare film) The anti-glare film was produced completely like the example 1-4 except forming an anti-glare layer in an atmospheric-air ambient atmosphere.

(Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0056] [Example 1-5]

(Production of an anti-glare film) On the triacetyl cellulose film (TAC-TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of 80 micrometers of thickness, the coating liquid for rebound ace court layers prepared in the example 1-2 was applied using the bar coating machine. After drying at 90 degrees C, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm in the atmospheric-air ambient atmosphere, the spreading layer was stiffened, and the rebound ace court layer of 3.0 micrometers of thickness was formed. On the rebound ace court layer, the coating liquid for anti-glare layers prepared in

the example 1-4 was applied using the bar coating machine. After drying at 90 degrees C, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become the ambient atmosphere of 2 - 4 volume %, and Hayes formed 17% of anti-glare layer. On the anti-glare layer, the coating liquid for low refractive-index layers prepared in the example 1-1 was applied using the bar coating machine. After drying at 80 degrees C, it heated for 10 minutes at 120 more degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed. Thus, the anti-glare film was produced. (Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0057] [Example 1-6]

(Preparation of the coating liquid for rebound ace court layers) 100.0g (DESORAITO KZ7991, solid content concentration 46 mass %, product made from JSR) of transparence quantity refractive-index rebound ace court ingredients containing a zirconium dioxide particle was filtered with the filter made from polypropylene of 0.4 micrometers of apertures, and the coating liquid for rebound ace court layers was prepared.

(Production of an acid-resisting film) On the triacetyl cellulose film (TAC-TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of 80 micrometers of thickness, the bar coating machine was used and the above-mentioned coating liquid for rebound ace court layers was applied. After drying at 90 degrees C, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become the ambient atmosphere of 2 - 4 volume %, and the rebound ace court layer of 6.0 micrometers in thickness and a refractive index 1.71 was formed. On the rebound ace court layer, the coating liquid for low refractive-index layers prepared in the example 1-1 was applied using the bar coating machine. After drying at 80 degrees C, it heated for 10 minutes at 120 more degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed. Thus, the acid-resisting film was produced.

(Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0058] [Example 1-7]

(Preparation of the coating liquid for anti-glare layers) 91.0g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of 218.0g (DESORAITO KZ7114, solid content concentration 46 mass %, product made from JSR) of transparence quantity refractive-index rebound ace court ingredients and dipentaerythritol pentaacrylate containing a zirconium dioxide particle, and dipentaerythritol hexaacrylate was added and stirred to 52.0g methyl isobutyl ketone. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.61 about this solution. In this solution, 29.0g of dispersion liquid of the bridge formation polystyrene particle prepared in the example 1-4 was added and stirred. It filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid for anti-glare layers was prepared.

(Production of an anti-glare film) On the triacetyl cellulose film (TAC-TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of 80 micrometers of thickness, the bar coating machine was used and the above-mentioned coating liquid for anti-glare layers was applied. After drying at 90 degrees C, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become the ambient atmosphere of 2 - 4 volume %, and Hayes formed 17% of anti-glare layer. On the anti-glare layer, the coating liquid for low refractive-index layers prepared in the example 1-1 was applied using the bar coating machine. After drying at 80

degrees C, it heated for 10 minutes at 120 more degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed. Thus, the anti-glare film was produced.

(Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0059] [The example 2 of a comparison]

(Production of an anti-glare film) The anti-glare film was produced completely like the example 1-7 except forming an anti-glare layer in an atmospheric-air ambient atmosphere.

(Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0060] [Example 1-8]

(Preparation of the coating liquid for anti-glare layers) 20.0g (SX-200H, Soken Chemical & Engineering make) of bridge formation polystyrene particles of 2 micrometers of mean diameters was added to the 80.0g mixed solvent of a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =54 / 46 (weight ratio), it stirred by 5000rpm by high-speed DISUPA for 1 hour, and the dispersion liquid of a bridge formation polystyrene particle were prepared. 91.0g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of 218.0g

(DESORAITO Z7401, solid content concentration 48 mass %, product made from JSR) of transparence quantity refractive-index rebound ace court ingredients and dipentaerythritol pentaacrylate containing a zirconium dioxide particle, and dipentaerythritol hexaacrylate and 10.0g (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) of optical radical polymerization initiators of an optical cleavage mold were added and stirred to the 52.0g mixed solvent of a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =54 / 46 (weight ratio). The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.61 about this solution. In this solution, 29.0g of dispersion liquid of the bridge formation polystyrene particle prepared above was added and stirred. It filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid for anti-glare layers was prepared.

(Production of an anti-glare film) On the triacetyl cellulose film (TAC-TD80UF, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of 80 micrometers of thickness, the coating liquid for rebound ace court layers prepared in the example 1-2 was applied using the bar coating machine. After drying at 90 degrees C, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm in the atmospheric-air ambient atmosphere, the spreading layer was stiffened, and the rebound ace court layer of 3.0 micrometers of thickness was formed. On the rebound ace court layer, the bar coating machine was used and the above-mentioned coating liquid for anti-glare layers was applied. After drying at 90 degrees C, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and exposure 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become the ambient atmosphere of 2 - 4 volume %, and Hayes formed 17% of anti-glare layer. On the anti-glare layer, the coating liquid for low refractive-index layers produced in the example 1-1 was applied using the bar coating machine. After drying at 80 degrees C, it heated for 10 minutes at 120 more degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed. Thus, the anti-glare film was produced.

(Production of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was produced completely like the example 1-1.

(Evaluation of the protection film for polarizing plates) The protection film for polarizing plates was evaluated completely like the example 1-1. A result is shown in Table 1.

[0061] [Example 2-1]

(Production of the protection film for polarizing plates) Carrying out saponification processing like the example 1-1 in the anti-glare film produced in the example 1-8, the side which has the outermost layer produced the protection film for polarizing plates whose contact angle over the water of the front face of

the triacetyl cellulose film of the opposite side is 15-20 degrees.

(Production of a polarizing plate) It was immersed in the water solution which consists the polyvinyl alcohol film (Kuraray Make) of 75 micrometers of thickness of the water 1000 weight section, the iodine 7 weight section, and the potassium iodide 105 weight section for 5 minutes, and iodine was made to adsorb. Subsequently, after increasing this film 4.4 times and carrying out 1 shaft extension to a lengthwise direction in a 40-degree C 4 mass % boric-acid water solution, it dried with turgescence and the deviation film was produced. Hereafter, the number of the dust 3 micrometers or more contained in air produced the polarizing plate under 1-100 environments per three 1m. The triacetyl cellulose film plane in which the protection film for polarizing plates carried out saponification processing was stuck on one field of the above-mentioned deviation film, using polyvinyl alcohol system adhesives as adhesives. Furthermore, the triacetyl cellulose film which is the deviation film and by which saponification processing was carried out so that the contact angle of water might become 30 degrees or less in field of one of the two has already been stuck using the same polyvinyl alcohol system adhesives.

(Evaluation of a polarizing plate) The following items were evaluated about the produced polarizing plate. A result is shown in Table 2.

(1) The punching trial which pierces 100 polarizing plates which carried out punching test production in size of 26 inches using a dumbbell was performed, the existence of peeling between the deviation film and the protection film for polarizing plates was observed, and the following three-stage evaluation was performed.

O 100 polarizing plates with which peeling was not accepted by the thing (2) durability-test punching trial which had for five sheets what [good] thing x:peeling of less than five sheets was accepted for what thing **:peeling in which peeling was not accepted in all :100 sheets was accepted in in -- constant temperature -- 70 degrees C with a constant humidity chamber A setting change was made by turns by a unit of 12 hour, and it stated to the ambient atmosphere of 93%RH, and the ambient atmosphere of 25 degrees C and 93%RH, it was left for 1000 hours, and durability test was performed, the existence of peeling between the deviation film and an acid-resisting film was observed, and the following three-stage evaluation was performed.

O : -- 100 -- a sheet -- all -- setting -- peeling -- accepting -- having not had -- a thing -- ** -- : -- peeling -- accepting -- having had -- a thing -- five -- a sheet -- less than -- a thing -- x -- : -- peeling -- accepting -- having had -- a thing -- five -- a sheet -- having surpassed -- a thing -- (-- three --) -- dust -- depending -- a point defect -- evaluation -- production -- having carried out -- a polarizing plate -- marketing -- a liquid crystal display -- equipping -- The number of the dust incorporated between the deviation film observed as a point defect which is in sight visually, and the protection film for polarizing plates was counted. In the polarizing plate per two, the following three-stage evaluation was performed 1m.

O : 1m -- the number of the point defects per two -- thing **: 1m of two or less pieces -- the number of the point defects per two -- 3-10 thing x: -- that [0062] to which the number of the point defects per two exceeded ten pieces 1m

[Table 2]

	打ち抜き試験	耐久性試験	点欠陥の評価
実施例2-1	○	○	○
比較例3	×	×	×
実施例2-2	○	○	○
実施例2-3	△	△	△

[0063] [The example 3 of a comparison]

(Production of a polarizing plate) The polarizing plate was completely produced by Hitoshi with the example 2-1 except having used the anti-glare film produced in the example 1-8 instead of the protection film for polarizing plates. For the side which has the outermost layer of the anti-glare film produced in the example 1-8, the contact angle over the water of the front face of the triacetyl cellulose film of the opposite side was 60-70 degrees.

(Evaluation of a polarizing plate) The polarizing plate was evaluated completely like the example 2-1. A result is shown in Table 2.

[0064] [Example 2-2]

(Production of the protection film for polarizing plates) Time amount immersed in a sodium-hydroxide water solution was shortened, and the contact angle over the water of the front face of the triacetyl cellulose film of the opposite side produced the protection film for polarizing plates which is 20-30 degrees with the side which has the outermost layer. It was made to be completely the same as that of an example 2-1 except it.

(Evaluation of a polarizing plate) The polarizing plate was evaluated completely like the example 2-1. A result is shown in Table 2.

[0065] [Example 2-3]

(Production of the protection film for polarizing plates) Time amount immersed in a sodium-hydroxide water solution was shortened, and the contact angle over the water of the front face of the triacetyl cellulose film of the opposite side produced the protection film for polarizing plates which is 30-40 degrees with the side which has the outermost layer. It was made to be completely the same as that of an example 2-1 except it.

(Evaluation of a polarizing plate) The polarizing plate was evaluated completely like the example 2-1. A result is shown in Table 2.

[0066] It mixed and dissolved, stirring the raw material which consists of the [examples 4 and 5 of example 3-1-8 and comparison] (production of transparence base material A) triacetyl cellulose 17.4 weight section, the triphenyl phosphate 2.6 weight section, the dichloromethane 66 weight section, the methanol 5.8 weight section, and the normal butanol 8.2 weight section, and the triacetyl cellulose dope A was prepared. It mixed and dissolved, stirring the raw material which consists of the triacetyl cellulose 24 weight section, the triphenyl phosphate 4 weight section, the dichloromethane 66 weight section, and the methanol 6 weight section, and the triacetyl cellulose dope B was prepared. After having arranged using a three-layer co-casting die according to JP,11-254594,A etc. so that co-casting of the dope A may be carried out to the both sides of Dope B, making metal drum lifting breathe out to coincidence and carrying out multistory flow casting, the flow casting film was stripped off from the drum, it dried and the three-layer co-casting triacetyl cellulose film (10 micrometers, 60 micrometers, and 10 micrometers) A was produced from the drum side side. The clear interface was not formed between each class at this film. except for having changed the triacetyl cellulose film of 80 micrometers of thickness in example 1-1-8 and the examples 1 and 2 of a comparison into the above-mentioned triacetyl cellulose film transparence base material A -- the same -- carrying out -- the object for polarizing plates -- protection film 3-1-8 and the examples 4 and 5 of a comparison were produced. The result of having performed the above-mentioned evaluation similarly was shown in Table 3.

[0067]

[Table 3]

	酸化処理 による膜 の剥がれ	基盤目 密着	動摩擦 係数	鉛筆 硬度	スチール ウール擦 り耐性	接触角 (°)	指紋拭 き取り 性	マジック 拭き取り 性
実施例 3-1	○	○	0.11	B	△	100	○	○
実施例 3-2	○	○	0.25	HB	×	102	○	○
実施例 3-3	○	○	0.12	2H	△	100	○	○
実施例 3-4	○	○	0.11	2H	○	105	○	○
比較例 4	×	—	—	—	—	—	—	—
実施例 3-5	○	○	0.11	3H	○	105	○	○
実施例 3-6	○	○	0.11	2H	△	100	○	○
実施例 3-7	○	○	0.12	2H	○	105	○	○
比較例 5	×	—	—	—	—	—	—	—
実施例 3-8	○	○	0.11	3H	○	105	○	○

[0068] Polarizing plate example 4-1-3 and the example 6 of a comparison were similarly created except having changed the triacetyl cellulose film of 80 micrometers of thickness in the polarizing plate of [example 6 of example 4-1-3 and comparison] example 2-1-3, and the example 3 of a comparison into the above-mentioned triacetyl cellulose film A. For the example 4-1, 15-20 degrees and an example 4-2 were [the side which has the outermost layer / the contact angle over the water of the front face of the triacetyl cellulose film of the opposite side / 30-40 degrees and the example 6 of a comparison of 20-30 degrees and an example 4-3] 60-70 degrees. In these polarizing plates, it pierced similarly, and evaluation of a trial, durability test, and a point defect was performed. The result was shown in Table 4.

[0069]

[Table 4]

	打ち抜き試験	耐久性試験	点欠陥の評価
実施例4-1	○	○	○
比較例6	×	×	×
実施例4-2	○	○	○
実施例4-3	△	△	△

[0070] [Example 5] Further, also in the transparence base material B which produced the transparence base material A by the following technique in example 4-1-3, and the transparence base material C, it carried out completely like the above-mentioned example, and the same result was obtained.

The triacetyl cellulose 20 weight section, the methyl-acetate 48 weight section, ((B) Transparence base material) The cyclohexanone 20 weight section, the methanol 5 weight section, the ethanol 5 weight section, Triphenyl phosphate / biphenyl diphenyl phosphate (1/2) 2 weight section, Addition of the 1, 3, and 5-triazine 0.2 weight section the silica (particle size of 20nm) 0.1 weight section, 2, and 4-screw-(n-octylthio)-6-(4-hydroxy - 3, 5-G tert-butylanilino)- After cooling the uneven gel solution obtained by stirring at -70 degrees C for 6 hours, it warmed and stirred at 50 degrees C, and the triacetyl cellulose dope C was prepared. According to JP,7-11055,A, monolayer drum flow casting of the above-mentioned triacetyl cellulose dope C was carried out, and the triacetyl cellulose film transparence base material B with a thickness of 80 micrometers was produced.

((C) Transparence base material) After heating the above-mentioned triacetyl cellulose dope C for 5 minutes at 1MPa and 180 degrees C with the well-closed container made from stainless steel, it supplied the whole container during the 50-degree C water bath, and cooled, and the triacetyl cellulose dope D was prepared. According to JP,7-11055,A, monolayer drum flow casting of the above-mentioned

triacetyl cellulose dope D was carried out, and the triacetyl cellulose film transparenance base material C with a thickness of 80 micrometers was produced.

[0071]

[Effect of the Invention] After forming the outermost layer which consists of a fluorine-containing compound on a transparenance base material, the protection film for polarizing plates which is excellent in acid resistibility ability and anti-dazzle property ability can be offered cheaply and in large quantities by producing the protection film for polarizing plates of this invention obtained by carrying out saponification processing. Moreover, the protection film for polarizing plates from which acid resistibility ability and anti-dazzle property ability do not change with saponification processings can be offered. Acid-resisting processing, the polarizing plate by which anti-glare treatment is carried out, and a liquid crystal display can be offered with a suitable means further again.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-116323
(P2002-116323A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 2
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 H 0 4 9
27/30		27/30	D 2 H 0 9 1
31/24		31/24	2 K 0 0 9
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 5/02	B 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-335901(P2000-335901)
(22) 出願日 平成12年11月2日(2000.11.2)
(31) 優先権主張番号 特願2000-231548(P2000-231548)
(32) 優先日 平成12年7月31日(2000.7.31)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 中村 謙一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(74) 代理人 100101719
弁理士 野口 恭弘

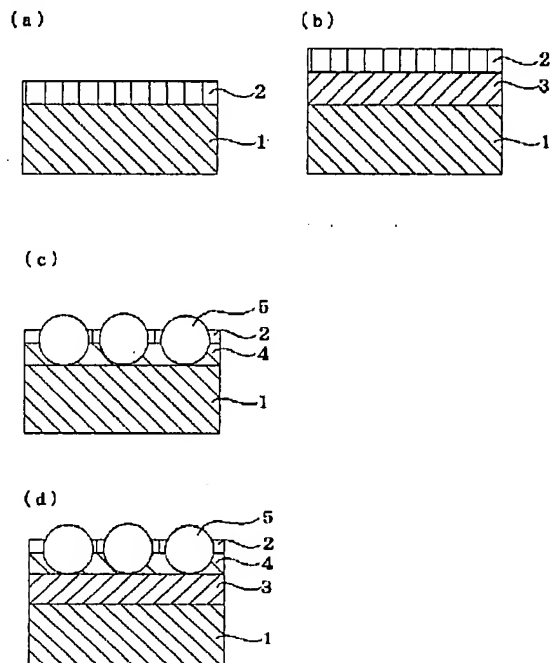
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板用保護フィルム、偏光板、および液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 反射防止性能、防眩性能に優れ、酸化するによりこれらの性能が変化しない偏光板用保護フィルムを提供すること、さらに、反射防止処理及び防眩処理が施されている偏光板、及び、液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 透明支持体上に含フッ素化合物を主体とする最外層を有する偏光板用保護フィルムにおいて、該透明支持体上に該最外層を形成した後、酸化するにより得られる偏光板用保護フィルム、及び、これを用いた偏光板、又は、液晶表示装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に含フッ素化合物を主体とする最外層を有する偏光板用保護フィルムにおいて、該透明支持体上に該最外層を形成した後、酸化处理することにより得られることを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項2】 該最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が40°以下であることを特徴とする請求項1に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項3】 該最外層に隣接してポリマー層を有し、該ポリマー層は電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることを特徴とする請求項1又は2に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項4】 該最外層の含フッ素化合物が含フッ素ポリマーであり、該含フッ素ポリマーが塗布と同時に又は塗布後に、架橋反応、又は、重合反応により形成された含フッ素ポリマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項5】 該最外層に隣接するポリマー層が酸素濃度が15体積%以下の雰囲気中で形成されていることを特徴とする請求項3又は4に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項6】 該酸素濃度が15体積%以下の雰囲気中、窒素バージにより実現されたことを特徴とする請求項5に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項7】 該酸素濃度が6体積%以下の雰囲気であることを特徴とする請求項5又は6に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項8】 該透明支持体がトリアセチルセルロースから形成される透明支持体であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項9】 該最外層を有する側の表面の動摩擦係数が0.25以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項10】 該最外層を有する側の表面の水に対する接触角が90°以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項11】 該透明支持体が、トリアセチルセルロースフィルムであり、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することにより調製されたトリアセチルセルロースドープを単層流延、複数層共流延もしくは複数層逐次流延の何れかの流延方法により流延することにより作製されたことを特徴とする請求項1～10のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項12】 該トリアセチルセルロースドープが、トリアセチルセルロースを冷却溶解法あるいは高温溶解法によって、ジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することにより調製されたトリアセチルセルロースドープであることを特徴とする請求項11記載の偏光板

用保護フィルム。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルムを偏光膜の保護フィルムの少なくとも一方に有することを特徴とする偏光板。

【請求項14】 液晶表示面上に、請求項13に記載の偏光板を配置していることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、偏光板用保護フィルム、偏光板、及び、それらを用いた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】反射防止フィルムや防眩フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置において、外光の反射や像の映り込みによるコントラスト低下を防止するために、ディスプレイの表面に配置される。特に、液晶表示装置（LCD）においては、大画面化が進むのに伴い、反射防止フィルムや防眩フィルムを配置した液晶表示装置が増大している。偏光板は液晶表示装置（LCD）において不可欠な光学材料である。偏光板は、一般に、偏光膜が2枚の保護フィルムによって保護されている構造をしている。これらの保護フィルムに反射防止機能や防眩機能を付与することで大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。一方、偏光板に用いる保護フィルムは、偏光膜と貼り合わせるうえで十分な密着性を有していることが必要である。偏光膜との密着性を改良する手法として、保護フィルムを酸化处理して保護フィルムの表面を親水化处理することが通常行われている。酸化处理は、保護フィルムの上に反射防止層や防眩層を形成した後実施することで、よりコストを削減できる。酸化处理では、アルカリ液により保護フィルムの表面近傍が加水分解される。反射防止性能や防眩性能を付与した保護フィルムを酸化处理した場合、保護フィルムの上に形成された層の密着性を悪化させたり、反射防止性能や防眩性能を変化させたりする。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、反射防止性能、防眩性能に優れた偏光板用保護フィルムを安価で大量に提供することにある。本発明が解決しようとする別の課題は、酸化处理により反射防止性能、防眩性能が変化しない偏光板用保護フィルムを提供することにある。本発明が解決しようとするさらに別の課題は、適切な手段により反射防止処理、防眩処理されている偏光板、液晶表示装置を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記諸課題は、

下記構成の偏光板用保護フィルム、偏光板、および液晶表示装置により、達成された。

(1) 透明支持体上に含フッ素化合物を主体とする最外層を有する偏光板用保護フィルムにおいて、該透明支持体上に該最外層を形成した後、酸化处理することにより得られることを特徴とする偏光板用保護フィルム。

(2) 該最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が 40° 以下であることを特徴とする(1)に記載の偏光板用保護フィルム。

(3) 該最外層に隣接してポリマー層を有し、該ポリマー層は電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることを特徴とする(1)又は(2)に記載の偏光板用保護フィルム。

(4) 該ポリマー層を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋反応、又は、重合反応における開始剤として、光重合開始剤を用いることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(5) 該開始剤として、光ラジカル重合開始剤を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(6) 該光ラジカル重合開始剤として、光開裂型の光ラジカル重合開始剤を用いることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(7) 該ポリマー層に一次粒子の平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(8) 該ポリマー層の屈折率が、該透明支持体の屈折率よりも高いことを特徴とする(1)～(7)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(9) 該透明支持体と該ポリマー層との間に、ハードコート層を有することを特徴とする(1)～(8)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(10) 該透明支持体と該最外層の間に、屈折率が $1.40\sim 1.80$ で、平均粒径が $0.5\sim 6\mu\text{m}$ の粒子を含有する層を有することを特徴とする(1)～(9)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(11) 該屈折率が $1.40\sim 1.80$ で、平均粒径が $0.5\sim 6.0\mu\text{m}$ の粒子が樹脂粒子であることを特徴とする(1)～(10)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(12) 該屈折率が $1.40\sim 1.80$ で、平均粒径が $0.5\sim 6\mu\text{m}$ の粒子が該ポリマー層、及び/又は、該ハードコート層に含有されることを特徴とする(1)～(11)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(13) 該最外層の含フッ素化合物が含フッ素ポリマーであり、該含フッ素ポリマーが塗布と同時に又は塗布後に、架橋反応、又は、重合反応により形成された含フッ素ポリマーであることを特徴とする(1)～(12)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(14) 該最外層に隣接するポリマー層が酸素濃度が15体積%以下の雰囲気中で形成されていることを特徴とする(3)～(13)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(15) 該酸素濃度が15体積%以下の雰囲気が、窒素パージにより実現されたことを特徴とする(14)に記載の偏光板用保護フィルム。

(16) 該酸素濃度が6体積%以下の雰囲気であることを特徴とする(14)又は(15)に記載の偏光板用保護フィルム。

(17) 該透明支持体がトリアセチルセルロースから形成される透明支持体であることを特徴とする(1)～(16)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(18) 該最外層を有する側の表面の動摩擦係数が0.25以下であることを特徴とする(1)～(17)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(19) 該最外層を有する側の表面の水に対する接触角が 90° 以上であることを特徴とする(1)～(18)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(20) 該透明支持体が、トリアセチルセルロースフィルムであり、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することにより調製されたトリアセチルセルロースドープを単層流延、複数層共流延もしくは複数層逐次流延の何れかの流延方法により流延することにより作製されたことを特徴とする(1)～(19)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルム。

(21) 該トリアセチルセルロースドープが、トリアセチルセルロースを冷却溶解法あるいは高温溶解法によって、ジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することにより調製されたトリアセチルセルロースドープであることを特徴とする(20)に記載の偏光板用保護フィルム。

(22) (1)～(21)のいずれか1つに記載の偏光板用保護フィルムを偏光膜の保護フィルムの少なくとも一方に有することを特徴とする偏光板。

(23) 液晶表示面上に、(22)に記載の偏光板を配置していることを特徴とする液晶表示装置。

【0005】

【発明の実施の形態】〔透明支持体〕偏光板用保護フィルムに用いる透明支持体には、合成樹脂フィルムが用いられる。合成樹脂フィルムの材料の例には、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース）、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン

(例、シンジオタクチックポリスチレン)、ポリオレフィン(例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましく用いられ、特に好ましいのはトリアセチルセルロースである。

【0006】本発明の透明支持体としては、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することにより調製されたトリアセチルセルロースドープを単層流延、複数層共流延若しくは複数層逐次流延の何れかの流延方法により流延することにより作成されたトリアセチルセルロースフィルムを用いることが更に好ましい。特に、環境保全の観点から、トリアセチルセルロースを冷却溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調製されたトリアセチルセルロースドープを用いて作成されたトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。

【0007】トリアセチルセルロースの単層流延は、公開特許公報の特開平7-11055等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等が挙げられ、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースの共流延は、公開特許公報の特開昭61-94725、特公昭62-43846等で開示されている。逐次流延は、単層流延を繰り返すことで行われる。それぞれの流延は、原料フレークをハロゲン化炭化水素類(ジクロロメタン等、アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール等)、エステル類(蟻酸メチル、酢酸メチル等)、エーテル類(ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等)等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液(ドープと称する)を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段(ダイと称する)により流延する際、単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去することからなる方法である。

【0008】上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかしながら、技術的には、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素は問題なく使用できるが、ジクロロメタンを実質的に含む溶剤に溶解することで調製されたトリアセチルセルロースドープを単層流延法によって製造すると、その製造過程でジクロロメタンが大気中に放出されるため、環境保全や作業環境の観点から、

ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5重量%未満、好ましくは2重量%未満、であることを意味する。共流延法の場合には、ジクロロメタンを実質的に含む溶剤を用いたドープを複数層共流延法によって流延しても、外側の流延層と比較してトリアセチルセルロース濃度の高いドープを内側の流延層に用いることができるため、結果として大気中に放出されるジクロロメタンの量が減少できる。また、流延速度も高くすることが可能であり、生産性にも優れる。勿論、共流延法の場合であってもジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。

【0009】ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調製する場合には、後述するような特殊な溶解法が必須となる。

【0010】第一の溶解法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度(-10~40℃)で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は-100~-10℃(好ましくは-80~-10℃、さらに好ましくは-50~-20℃、最も好ましくは-50~-30℃)に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴(-75℃)や冷却したジエチレングリコール溶液(-30~-20℃)中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを0~200℃(好ましくは0~150℃、さらに好ましくは0~120℃、最も好ましくは0~50℃)に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

【0011】第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度(-10~40℃)で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加される。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30重量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、0.2MPa~3.0MPaの加圧下で70~240℃に加熱される(好ましくは80~220℃、更に好ましくは100~200℃、最も好ましくは100~190℃)。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、-10~50℃に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。透明支

持体の膜厚は1~300 μ mがよく、好ましくは30~150 μ m、特に好ましくは50~120 μ mである。

【0012】本発明の偏光板用保護フィルムは、含フッ素化合物を主体とする最外層を有する。含フッ素化合物を主体とする最外層は、偏光板用保護フィルムの低屈折率層、又は、低屈折率層を覆う防汚層として用いられる。含フッ素化合物の屈折率は1.35~1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36~1.47、さらに好ましくは1.38~1.45である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35~80質量%の範囲で含むことが好ましく、45~75質量%の範囲で含むことがさらに好ましい。含フッ素化合物には、含フッ素ポリマー、含フッ素シラン化合物、含フッ素界面活性剤、含フッ素エーテルなどが挙げられる。含フッ素ポリマーとしては、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの架橋反応、又は、重合反応により合成されたものが挙げられる。フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの例には、フルオロオレフィン（例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）、フッ素化ビニルエーテルおよびフッ素置換アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが含まれる。含フッ素ポリマーとしてフッ素原子を含む繰り返し単位とフッ素原子を含まない繰り返し構造単位からなる共重合体も用いることができる。上記共重合体は、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーとフッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることができる。フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーとしては、オレフィン（例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等）、メタクリル酸エステル（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレンおよびその誘導体（例、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル（例、メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド（例、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミドおよびアクリロニトリルが挙げられる。

【0013】含フッ素シラン化合物としては、パーフルオロアルキル基を含むシラン化合物（例、（ヘプタデカフルオロ-1,2,2,2-テトラデシル）トリエトキシシラン等）が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、その親水性部分がアニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性のいずれであってもよい。そして疎水性部分を構成する炭化水素の水素原子の一部または全部が、フッ

素原子により置換されている。

【0014】含フッ素エーテルは、一般に潤滑剤として使用されている化合物である。含フッ素エーテルとしては、パーフルオロポリエーテル等が挙げられる。最外層には、架橋構造が導入された含フッ素ポリマーを用いることが特に好ましい。架橋構造が導入された含フッ素ポリマーは、架橋性基を有する含フッ素ポリマーを架橋させることにより得られる。架橋性基を有する含フッ素ポリマーは、架橋性基を有さない含フッ素ポリマーに架橋性基を側鎖として導入することにより得ることができる。架橋性基としては、光、好ましくは紫外線照射、電子ビーム（EB）照射あるいは加熱により反応して含フッ素ポリマーが架橋構造を有するようになる官能基であることが好ましい。架橋性基としては、アクリロイル、メタクリロイル、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、アルデヒド、カルボニル、ヒドラジン、カルボキシル、メチロールおよび活性メチレン等の基が挙げられる。架橋性基を有する含フッ素ポリマーとして、市販品を用いてもよい。架橋性基を有する含フッ素ポリマーの架橋反応は、最外層を形成するための塗布液を塗布と同時にまたは塗布後に光照射、電子線ビーム照射や加熱することにより実施することが好ましい。

【0015】最外層は、含フッ素化合物以外に充填剤（例えば、無機微粒子や有機微粒子等）、滑り剤（ジメチルシリコンなどのシリコン化合物等）、界面活性剤等を含有することができる。本発明において、「含フッ素化合物を主体とする」とは、最外層中に含フッ素化合物が占める質量部が50以上、好ましくは、70以上であることを意味する。最外層は、含フッ素化合物、その他所望により含有される任意成分を溶解あるいは分散させた塗布液を塗布と同時に、または塗布後に光照射、電子線ビーム照射や加熱することによる架橋反応、又は、重合反応により形成することが好ましい。最外層を低屈折率層として用いる場合、膜厚は30~200nmが好ましく、より好ましくは50~150nm、特に好ましくは60~120nmである。最外層を防汚層として用いる場合、膜厚は3~50nmが好ましく、より好ましくは5~35nm、特に好ましくは7~25nmである。偏光板用保護フィルムの物理的強度（耐水性など）を改良するために、最外層を有する側の表面の動摩擦係数は0.25以下であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数は、直径5mmのステンレス剛球に0.98Nの荷重をかけ、速度60cm/分で最外層を有する側の表面を移動させたときの、最外層を有する側の表面と直径5mmのステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。好ましくは0.17以下であり、特に好ましくは0.15以下である。また、偏光板用保護フィルムの防汚性能を改良するために、最外層を有する側の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

水に対する接触角は酸化处理の前後で変わらないことが望ましく、変化量は 10° 以内、特に好ましくは 5° 以内である。

【0016】[酸化处理]本発明の偏光板用保護フィルムは、透明支持体上に含フッ素化合物を主体とする最外層を形成した後、酸化处理を実施することにより得られる。酸化处理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中にフィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、偏光板用保護フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。酸化处理することにより、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面が親水化される。偏光板用保護フィルムは、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面を偏向膜と接着させて使用する。親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏向膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏向膜と接着させる際に偏向膜と偏光板用保護フィルムとの間に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。酸化处理は、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が 40° 以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは 30° 以下、特に好ましくは 20° 以下である。

【0017】[ポリマー層]ポリマー層は、本発明の最外層に隣接する層（つまり、最外層に接する下層）に形成される。ポリマー層は、電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋反応、又は、重合反応により形成される。例えば、電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーを含む塗布液を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーや多官能オリゴマーを架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。光重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、アクリロイルオキシ基が好ましい。

【0018】光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、ネオペンチルグリコールアクリレート、1,6-ヘキサジオール（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレー

ト等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；2,2-ビス〔4-（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2-2-ビス〔4-（アクリロキシ・ポリプロポキシ）フェニル〕プロパン等のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸ジエステル類；等を挙げることができる。さらにはエポキシ（メタ）アクリレート類、ウレタン（メタ）アクリレート類、ポリエステル（メタ）アクリレート類も、光重合性多官能モノマーとして、好ましく用いられる。

【0019】中でも、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類が好ましい。さらに好ましくは、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能モノマーが好ましい。具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、1,2,4-シクロヘキサントトラ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、（ジ）ペンタエリスリトールトリアクリレート、（ジ）ペンタエリスリトールペンタアクリレート、（ジ）ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、（ジ）ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサトリアクリレート等が挙げられる。

【0020】多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。光重合性多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤が好ましく、特に好ましいのは光ラジカル重合開始剤である。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。市販の光ラジカル重合開始剤としては、日本化薬（株）製のKAYACURE（DETX-S, BP-100, BDMK, CTX, BMS, 2-EAQ, ABQ, CPTX, EPD, ITX, QTX, BTC, MCAなど）、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 500, 907, 369, 1173, 2959, 4265, 4263など）、サートマー社製のEsacure（KIP100F, KB1, EB3, BP, X33, KT046, KT37, KIP150, TZT）等が挙げられる。特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（P. 159, 発行人：高澤一弘、発行所：（株）技術情報協会、1991年発行）に記載されている市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 907）等が挙げられる。光重合開始剤は、多官能モノマー100重量部に対し

て、0.1~15重量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1~10重量部の範囲である。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。市販の光増感剤としては、日本化薬(株)製のKAYACURE (DMBI, EPA)などが挙げられる。光重合反応は、ポリマー層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。

【0021】ポリマー層は、一次粒子の平均粒径が0.3 μ m以下の微粒子を含有することが好ましい。ここでいう平均粒径は重量平均径である。一次粒子の平均粒径を0.3 μ m以下にすることで透明性を損なわないポリマー層を形成できる。微粒子としては、無機微粒子と有機微粒子が挙げられる。微粒子はポリマー層の硬度を高くすると共に、ポリマー層の硬化収縮を抑える機能がある。また、ポリマー層の屈折率を制御する目的にも添加される。無機微粒子の具体例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウムなどの微粒子が挙げられる。好ましくは、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛である。有機微粒子の具体例としては、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル酸-スチレンコポリマー、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびポリフッ化エチレンなどの微粒子が挙げられる。ポリマー層の硬度を高くする、又は、屈折率を制御する目的で使用する場合、無機微粒子であることが好ましい。微粒子の一次粒子の好ましい平均粒径は0.005~0.2 μ m、より好ましくは0.01~0.15 μ mであり、さらに好ましくは0.02~0.10 μ m、特に好ましくは0.02~0.05 μ mである。ポリマー層の中において、微粒子は必ずしも一次粒子になるまで微細に分散されている必要はないが、なるべく微細に分散されていることが好ましい。ポリマー層の中における微粒子の分散粒子サイズは、好ましくは平均粒径で0.005~0.30 μ m、より好ましくは0.01~0.20 μ mであり、さらに好ましくは0.02~0.15 μ m、特に好ましくは0.03~0.08 μ mである。ポリマー層における微粒子の含有量は、ポリマー層の体積に対し1~65体積%であることが好ましく、より好ましくは3~55体積%、特に好ましくは5~50体積%である。より優れた反射防止性能を有する偏光板用保護フィルムを作製する場合、ポリマー層の屈折率は透明支持体の屈折率より高いことが好ましい。高い屈折率を有するポリマー層は、芳香環を含む電

離放射線硬化性樹脂組成物、フッ素以外のハロゲン化元素(例えば、Br, I, Cl等)を含む電離放射線硬化性樹脂組成物、S, N, P等の原子を含む電離放射線硬化性樹脂組成物などの架橋反応、又は、重合反応により形成することができる。また、高い屈折率を有する無機微粒子を微細に分散してポリマー層に含有させて形成することもできる。高い屈折率を有する無機微粒子を微細に分散してポリマー層に含有させることがより好ましい。高い屈折率を有する無機微粒子としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛が挙げられ、好ましい無機微粒子は二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化錫である。反射防止性能に優れた偏光板用保護フィルムを作製するためには、ポリマー層の屈折率は1.55~2.40であることが好ましく、より好ましくは1.60~2.10、特に好ましくは1.60~2.00である。

【0022】ポリマー層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下であり、特に好ましくは1%以下である。ヘイズ値をこの範囲とするには、本発明の0.3 μ m以下の微粒子をポリマー層の中でより微細に分散させることで達成できる。ポリマー層には、前述した成分(微粒子、重合開始剤、光増感剤など)以外に、後述する防眩性を付与する粒子、樹脂、分散剤、界面活性剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤(顔料、染料)、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、などを添加することもできる。ポリマー層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層としての機能を合わせ持つように設計する場合、0.2~10 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.5~7 μ m、特に好ましくは0.7~5 μ mである。光学干渉層(後述する高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層など)としての機能を合わせ持つように設計するには、0.01~0.3 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.03~0.2 μ m、特に好ましくは0.04~0.15 μ mである。ポリマー層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。ポリマー層の形成において、電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋反応、又は、重合反応は、酸素濃度が15体積%以下の雰囲気中で実施することが好ましい。ポリマー層を酸素濃度が15体積%以下の雰囲気中で形成することにより、ポリマー層と最外層との接着性を改良することができる。好ましくは酸素濃度が6体積%以下の雰囲気中で電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が3体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下である。酸素濃度を15体積%以下にする手法としては、大気(窒素濃度約79

体積%、酸素濃度約21体積%)を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換(窒素パージ)することである。

【0023】[ハードコート層]ハードコート層は、偏光板用保護フィルム、及び、偏光板に物理的強度(耐傷性など)を付与するために、透明支持体の表面に設けることが好ましい。ハードコート層は、架橋構造を有するポリマーを含むことが好ましい。架橋構造を有するポリマーを含むハードコート層は、多官能モノマーと重合開始剤を含む塗布液を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーを架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。多官能モノマーの官能基としては、光重合性、電子線、放射線等の電離放射線重合性、および熱重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。光重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、アクリロイルオキシ基が好ましい。

【0024】光重合性多官能モノマーの具体例としては、本発明のポリマー層において例示したものを好ましく用いることができる。多官能モノマーは、2種類以上を併用してもよい。光重合性多官能モノマーの架橋反応、又は、重合反応には、光重合開始剤や光増感剤を用いることが好ましい。光重合開始剤や光増感剤としては、本発明のポリマー層において例示したものを好ましく用いることができる。光重合開始剤は、多官能モノマー100重量部に対して、0.1~15重量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは1~10重量部の範囲である。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。

【0025】ハードコート層には、一次粒子の平均粒径が0.3 μm 以下の微粒子を含有させることが好ましい。微粒子はハードコート層の硬度を高くすると共に、ハードコート層の硬化収縮を抑える機能がある。また、ハードコート層の屈折率を制御する目的にも添加される。一次粒子の平均粒径が0.3 μm 以下の微粒子としては、本発明のポリマー層において例示したものを好ましく用いることができる。また、透明性を損なわないようにハードコート層の中で微細に分散されていることが好ましい。

【0026】ハードコート層、またはその塗布液には、さらに着色剤(顔料、染料)、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加してもよい。ハードコート層の厚さは、1~15 μm であることが好ましい。ハードコート層は透明支持体上に2層以上形成することも好ましい。ハードコート層の上に本発明の最外層を形成する場合は、ハードコート層は前述したポリマー層を兼ねることもできる。ハードコート層は、透明支持体と前述したポリマー層の間に形成することが好ましい。ハードコート層の強度は、

JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0027】[平均粒径0.5~6.0 μm の粒子]偏光板用保護フィルムは、防眩機能を付与するために、透明支持体上に形成された層に、屈折率1.40~1.80で、平均粒径が0.5~6.0 μm の粒子を含有させることができる。ここでいう平均粒径は、二次粒子(粒子が凝集していない場合は一次粒子)の重量平均径である。粒子を含有させることで、偏光板用保護フィルムの最外層の表面に光を散乱させるような凹凸を形成し、防眩性を発現させる。粒子は、無機粒子と有機粒子が挙げられる。無機粒子の具体例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウムなどの粒子が挙げられる。二酸化珪素、酸化アルミニウムが好ましい。有機粒子としては樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリブチレン樹脂から作製される粒子などが挙げられる。好ましくは、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子であり、特に好ましくは、ベンゾグアナミン樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子である。偏光板用保護フィルムに防眩機能を付与するために用いる粒子としては、樹脂粒子である方が好ましい。粒子の平均粒径は、好ましくは1.0~5.0 μm 、更に好ましくは1.5~4.0 μm 、特に好ましくは1.7~3.5 μm である。粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。粒子の屈折率は1.50~1.75であることが好ましく、1.55~1.70であることが更に好ましい。また、粒子は、粒子を含有させる層の屈折率により近い屈折率を有する粒子を使用することが好ましい。粒子の屈折率は、粒子を含有させる層の屈折率に対して、屈折率差が0.1以内の粒子が好ましく、より好ましくは0.05以内の粒子、特に好ましくは0.03以内の粒子である。平均粒径の異なる粒子を複数組み合わせ使用してもよい。また、異なる材質の粒子を複数組み合わせ使用することも好ましい。粒子は透明支持体上に形成された層に添加して防眩層とすることができる。前述したポリマー層、ハードコート層に添加して防眩機能を付与することが特に好ましい。防眩層のヘイズは、3~30%であることが好ましく、5~20%であることがさらに好ましく、7~20%であることが最も好ましい。

【0028】[偏光板用保護フィルムの構成]本発明の偏光板用保護フィルムの構成例を図面を引用しながら説明する。図1は、反射防止機能、又は、防眩機能を有する偏光板用保護フィルムの層構成を模式的に示す断面図

である。図1(a)に示す態様は、透明支持体1と最外層である低屈折率層2の順序の層構成を有する。図1(b)に示す態様は、透明支持体1、ポリマー層であるハードコート層3、そして最外層である低屈折率層2の順序の層構成を有する。図1(c)に示す態様は、透明支持体1、ポリマー層である防眩層4、そして最外層である低屈折率層2の順序の層構成を有する。防眩層に含まれる粒子5は、本発明の屈折率1.40~1.80で、平均粒径が0.5~6 μ mの粒子である。図1(d)に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層3、ポリマー層である防眩層4、そして最外層である低屈折率層2の順序の層構成を有する。防眩層4に含まれ*

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \quad \cdots \text{数式 (I)}$$

【0030】数式(I)中、mは正の奇数(一般に1)であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の層厚(nm)である。また、 λ は可視光線の波長であり、380~680(nm)の範囲の値である。なお、上記数式(I)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(I)を満たすm(正の奇数、一般に1である)が存在することを意味している。また、図1の層構成において、本発明のポリマー層は透明支持体の屈折率より高いことが好ましい。

【0031】図2は、さらに優れた反射防止性能を有する偏光板用保護フィルムの層構成を模式的に示す断面図である。図2(a)に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層3、ポリマー層である高屈折率層6、最外層※

$$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3 \quad \cdots \text{数式 (II)}$$

【0034】数式(II)中、nは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_2 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は高屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長であり、380~680(nm)の★

$$(h\lambda/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (h\lambda/4) \times 1.3 \quad \cdots \text{数式 (III)}$$

【0036】数式(III)中、hは正の奇数(一般に1)であり、 n_3 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は低屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長であり、380~680(nm)の範囲の値である。なお、上記数式(II)および数式(III)を満たすとは、数式(I)の場合と同様に、上記各波長の範囲において数式(II)を満たすn(正の整数、一般に1、2または3である)およびh(正の奇数、一般に1

【0037】図2(b)に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層3、中屈折率層7、ポリマー層である高屈折率層6、最外層である低屈折率層2の順序の層構成☆

$$(i\lambda/4) \times 0.7 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.3 \quad \cdots \text{数式 (IV)}$$

【0039】数式(IV)中、iは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_4 は中屈折率層の屈折率であり、そして、 d_4 は中屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長であり、380~680(nm)の◆50

*粒子5は、本発明の屈折率1.40~1.80で、平均粒径が0.5~6 μ mの粒子である。図1(a)~(d)に示す態様では透明支持体1と低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

図1(a)~(d)のような層構成では、低屈折率層2が下記数式(I)を満足することが優れた反射防止性能、又は、防眩性能を有する偏光板用保護フィルムを作製できる点で好ましい。

【0029】

【数1】

※である低屈折率層2の順序の層構成を有する。透明支持体1と高屈折率層6と低屈折率層2は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

【0032】図2(a)のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記数式(II)、低屈折率層が下記数式(III)をそれぞれ満足することがさらに優れた反射防止性能を有する偏光板用保護フィルムを作製できる点で好ましい。

【0033】

【数2】

★範囲の値である。

【0035】

【数3】

☆を有する。透明支持体1、中屈折率層7、高屈折率層6および低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率図2(b)のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記数式(IV)、高屈折率層が下記数式(V)、低屈折率層が下記数式(VI)をそれぞれ満足することがより優れた反射防止性能を有する偏光板用保護フィルムを作製できる点で好ましい。

【0038】

【数4】

◆範囲の値である。

【0040】

【数5】

$$(j\lambda/4) \times 0.7 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 1.3 \quad \cdots \text{数式 (V)}$$

【0041】数式(V)中、jは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_5 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_5 は高屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長であり、380~680(nm)の*

*範囲の値である。

【0042】

【数6】

$$(k\lambda/4) \times 0.7 < n_6 d_6 < (k\lambda/4) \times 1.3 \quad \cdots \text{数式 (VI)}$$

【0043】数式(VI)中、kは正の奇数(一般に1)であり、 n_6 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_6 は低屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長であり、380~680(nm)の範囲の値である。なお、ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層に前述した本発明の屈折率1.40~1.80で、平均粒径が0.5~6 μ mの粒子を含有させて、防眩機能を有する偏光板用保護フィルムを作製することも好ましい。

【0044】[偏光板用保護フィルムのその他の層]前述した高屈折率層および中屈折率層は、より優れた反射防止性能を有する偏光板用保護フィルムを作製するために設けることができる。特に、高屈折率層を設けることは好ましい。本発明の最外層に隣接する層(つまり、最外層に接する下層)に、高屈折率層、又は中屈折率層を形成する場合、高屈折率層、又は中屈折率層は本発明のポリマー層を兼ねる。高屈折率層の屈折率は、1.65~2.40であることが好ましく、より好ましくは1.70~2.20である。中屈折率層の屈折率は、1.65~1.85であることが好ましく、より好ましくは1.65~1.75である。

【0045】高屈折率層および中屈折率層は、本発明のポリマー層において記述したのと同様に形成することができる。好ましくは、高い屈折率を有する無機微粒子を微細に分散して層の中に含有させて形成することが好ましい。高屈折率層および中屈折率層の膜厚は、5~200nmであることが好ましく、さらに好ましくは10~150nmであり、特に好ましくは30~100nmである。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下であり、特に好ましくは1%以下である。本発明の最外層に隣接する層(つまり、最外層に接する下層)に、低屈折率層を形成する場合、低屈折率層は本発明のポリマー層を兼ねる。低屈折率層の屈折率は、1.30~1.55であることが好ましく、1.35~1.50であることがさらに好ましい。低屈折率層は、電離放射線硬化性樹脂組成物から形成されるポリマーと無機微粒子を含み、粒子間に微細な空隙を有する層であることが特に好ましい。無機微粒子としては、例えばLiF、MgF₂、SiO₂等の微粒子が好ましく、中でもSiO₂が特に好ましい。低屈折率層の膜厚は、30~200nmであることが好ましく、50~150nmであることがさらに好ましく、60~120nmであることが最も好

※ましい。低屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。高屈折率層、中屈折率層、及び、低屈折率層の強度は、JIS K 5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。偏光板用保護フィルムには、以上に述べた以外の層を設けてもよい。例えば、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

【0046】[偏光板用保護フィルム]本発明の偏光板用保護フィルムは、物理的強度(耐傷性など)を改良するために、最外層を有する側の表面の動摩擦係数は0.25以下であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数は、直径5mmのステンレス剛球に0.98Nの荷重をかけ、速度60cm/分で最外層を有する側の表面を移動させたときの、最外層を有する側の表面と直径5mmのステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。好ましくは0.17以下であり、特に好ましくは0.15以下である。また、偏光板用保護フィルムは、防汚性能を改良するために、最外層を有する側の表面の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。動摩擦係数、水に対する接触角は、偏光板に使用した後も保たれていることが好ましい。偏光板用保護フィルムが防眩機能を有する場合、ヘイズは、3~30%であることが好ましく、5~20%であることがさらに好ましく、7~20%であることが最も好ましい。

【0047】[偏光板用保護フィルムの形成法等]本発明の偏光板用保護フィルムを構成する各層は、塗布法により作製したものが好ましい。塗布で形成する場合、各層はディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2,681,294号明細書記載)により作製することができる。2層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2,761,791号、同2,941,898号、同3,508,947号、同3,526,528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。また、偏光板用保護フィルムの各層には、前述した成分(微粒子、ポリマー、分散媒体、重合開始剤、重合促進剤等)以外に、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカッ

プリング剤、帯電防止剤や接着付与剤等を添加してもよい。

【0048】[液晶表示装置] 図3は本発明の偏光板用保護フィルムを液晶表示装置に適用する様々な態様を模式的に示す概略断面図である。図3(a)、及び(b)は、偏光板用保護フィルムの好ましい態様である。図3(a)では、偏光板用保護フィルムは透明支持体1が粘着剤層9を介して偏光膜8に接着しており、偏光膜8の保護フィルム10を粘着剤層9を介して液晶表示装置の画像表示面に接着している。図3(b)では、偏光板用保護フィルムは透明支持体1が直接偏光膜8に接着しており、偏光膜8の保護フィルム10を粘着剤層9を介して液晶表示装置の画像表示面に接着している。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによっていささかも限定して解釈されるものではない。

【0050】[実施例1-1]

(低屈折率層用塗布液の調製) 屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(オプスターJN7228、固形分濃度6質量%、JSR(株)製)93.0gにシリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液(MEK-ST、固形分濃度30質量%、日産化学(株)製)8.0g、およびメチルエチルケトン100.0gを添加して攪拌した。孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

(反射防止フィルムの作製) 膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80UF、富士写真フィルム(株)製)上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、さらに120℃で10分間加熱して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。このようにして、反射防止フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの作製) 1.5Nの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、50℃に保温した。0.01Nの希硫酸水溶液を調製した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。さらに反射防止フィルムを100℃で十分に乾燥させた。このようにして、偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの評価) 作製した偏光板用保護フィルムについて、以下の項目の評価を行った。結果を表1に示す。

(1) 鹼化処理による膜の剥がれの評価

鹼化処理過程での膜の剥がれを評価した。100枚の反射防止フィルムを鹼化処理した。鹼化処理前と鹼化処理後における膜の剥がれの有無を目視で観察し、下記の3段階評価を行った。

○: 100枚全てにおいて剥がれが全く認められなかったもの

△: 剥がれが認められたものが5枚以内のもの

×: 剥がれが認められたものが5枚をこえたもの

(2) 基盤目密着の評価

偏光板用保護フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面において、カッターナイフで基盤目状に縦11本、横11本の切り込みを入れ、日東電工

(株)製のポリエステル粘着テープ(NO.31B)における密着試験を同じ場所で繰り返し3回行った。膜の剥がれの有無を目視で観察し、下記の3段階評価を行った。

○: 100升において剥がれが全く認められなかったもの

△: 剥がれが認められたものが2升以内のもの

×: 剥がれが認められたものが2升をこえたもの

(3) 動摩擦係数の評価

偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面の滑り性の指標として動摩擦係数を評価した。動摩擦係数は試料を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、動摩擦測定機(HEIDON-14)で、直径5mmのステンレス鋼球を用い、荷重0.98N、速度60cm/分で測定した。

(4) 鉛筆硬度の評価

偏光板用保護フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面において、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、鉛筆硬度を評価した。但し、荷重は4.9Nとした。

(5) スチールウール擦り耐性の評価

偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面において、#0000のスチールウールに1.96N/cm²の荷重をかけ、10往復したときの傷の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

○: 傷が全く付かなかったもの

△: 少し傷が付くが見えにくいもの

×: 顕著に傷が付いたもの

(6) 接触角の評価

偏光板用保護フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面の水に対する接触角を評価した。

(7) 指紋拭き取り性の評価

偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面に指紋を付着させて、それをクリーニングクロスで拭き取った時の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

○: 指紋が完全に拭き取れたもの

△: 指紋の一部が拭き取れずに残ったもの

×: 指紋のほとんどが拭き取れずに残ったもの

(8)マジック拭き取り性の評価

偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面に油性マジック(ZEBRAマッキー、赤)を付着させて30分経時させ、それをクリーニングクロスで拭き取った時の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

*○:マジックが完全に拭き取れたもの

△:マジックの一部が拭き取れずに残ったもの

×:マジックのほとんどが拭き取れずに残ったもの

【0051】

* 【表1】

	硬化処理 による膜 の剥がれ	目録 密着	動摩 擦係 数	鉛筆 硬度	スチール ウール擦 り耐性	接触角 (°)	指紋拭き 取り性	マジック 拭き取り 性
実施例1-1	○	○	0.11	B	△	100	○	○
実施例1-2	○	○	0.25	HB	×	102	○	○
実施例1-3	○	○	0.12	2H	△	100	○	○
実施例1-4	○	○	0.11	2H	○	105	○	○
比較例1	×	—	—	—	—	—	—	—
実施例1-5	○	○	0.11	3H	○	105	○	○
実施例1-6	○	○	0.11	2H	△	100	○	○
実施例1-7	○	○	0.12	2H	○	105	○	○
比較例2	×	—	—	—	—	—	—	—
実施例1-8	○	○	0.11	3H	○	105	○	○

【0052】[実施例1-2]

(ハードコート層用塗布液の調製) ハードコート材料(デソライトZ7526、固形分濃度72質量%、JSR(株)製)250.0gに、メチルエチルケトン62.0gとシクロヘキサノン88.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで

濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。
(低屈折率層用塗布液の調製) 重量平均分子量が20万である市販の含フッ素ポリマー(サイトップCTX-809A、旭硝子(株)製)8.0gに、市販のフッ素系溶剤(フロリナートFC77、住友3M(株)製)を192.0g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

(反射防止フィルムの作製) 膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80UF、富士写真フイルム(株)製)上に、上記のハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、酸素濃度が6~8体積%の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、膜厚6.0μmのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、さらに120℃で10分間加熱して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。このようにして、反射防止フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの作製) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの評価) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0053】[実施例1-3]

(反射防止フィルムの作製) 膜厚80μmのトリアセチル

※ルセルロースフィルム(TAC-TD80UF、富士写真フイルム(株)製)上に、実施例1-2で作製したハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、酸素濃度が2~4体積%の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6.0μmのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、実施例1-1で作製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、さらに120℃で10分間加熱して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。このようにして、反射防止フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの作製) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの評価) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0054】[実施例1-4]

(防眩層用塗布液の調製) 平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子(SX-200H、綜研化学(株)製)20.0gをメチルイソブチルケトン80.0gに添加し、高速ディスペーにて5000rpmで1時間攪拌し、架橋ポリスチレン粒子の分散液を調製した。テトラメチロールメタントリアクリレート(NKエステルA-TMM-3L、新中村化学工業(株)製)126.0gをメチルイソブチルケトン165.0gに添加して攪拌した。さらにこの溶液に、上記で調製した架橋ポリスチレン粒子の分散液29.0gと光開裂型の光ラジカル重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)7.6gを添加して攪拌した。孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用の塗布液を調製した。

(防眩フィルムの作製) 膜厚80μmのトリアセチル

ルロースフィルム（TAC-TD80UF、富士写真フィルム（株）製）上に、上記で調製した防眩層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、酸素濃度が2～4体積%の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、ヘイズが17%の防眩層を形成した。防眩層の上に、実施例1-1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、さらに120℃で10分間加熱して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。このようにして、防眩フィルムを作製した。

（偏光板用保護フィルムの作製）実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

（偏光板用保護フィルムの評価）実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0055】[比較例1]

（防眩フィルムの作製）防眩層を大気雰囲気中で形成する以外は、実施例1-4と全く同様にして防眩フィルムを作製した。

（偏光板用保護フィルムの作製）実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

（偏光板用保護フィルムの評価）実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0056】[実施例1-5]

（防眩フィルムの作製）膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80UF、富士写真フィルム（株）製）上に、実施例1-2で調製したハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、大気雰囲気中で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、膜厚3.0μmのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、実施例1-4で調製した防眩層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、酸素濃度が2～4体積%の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、ヘイズが17%の防眩層を形成した。防眩層の上に、実施例1-1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、さらに120℃で10分間加熱して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。このようにして、防眩フィルムを作製した。

（偏光板用保護フィルムの作製）実施例1-1と全く同

様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

（偏光板用保護フィルムの評価）実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0057】[実施例1-6]

（ハードコート層用塗布液の調製）酸化ジルコニウム微粒子を含有する透明高屈折率ハードコート材料（デソライトKZ7991、固形分濃度46質量%、JSR（株）製）100.0gを孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用塗布液を調製した。

（反射防止フィルムの作製）膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80UF、富士写真フィルム（株）製）上に、上記のハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、酸素濃度が2～4体積%の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6.0μm、屈折率1.71のハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、実施例1-1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、さらに120℃で10分間加熱して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。このようにして、反射防止フィルムを作製した。

（偏光板用保護フィルムの作製）実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

（偏光板用保護フィルムの評価）実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0058】[実施例1-7]

（防眩層用塗布液の調製）酸化ジルコニウム微粒子を含有する透明高屈折率ハードコート材料（デソライトKZ7114、固形分濃度46質量%、JSR（株）製）218.0g、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）91.0gを、52.0gのメチルイソブチルケトンに添加して攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。この溶液に、実施例1-4で調製した架橋ポリスチレン粒子の分散液29.0gを添加して攪拌した。孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液を調製した。

（防眩フィルムの作製）膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80UF、富士写真フィルム（株）製）上に、上記の防眩層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、酸素濃度が2～4体積%の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ（ア

イグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、ヘイズが17%の防眩層を形成した。防眩層の上に、実施例1-1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、さらに120℃で10分間加熱して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。このようにして、防眩フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの作製) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの評価) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0059】[比較例2]

(防眩フィルムの作製) 防眩層を大気雰囲気中で形成する以外は、実施例1-7と全く同様にして防眩フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの作製) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの評価) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0060】[実施例1-8]

(防眩層用塗布液の調製) 平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子(SX-200H、綜研化学(株)製)20.0gを80.0gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=54/46(重量比)の混合溶媒に添加し、高速ディスペーにて5000rpmで1時間攪拌し、架橋ポリスチレン粒子の分散液を調製した。酸化ジルコニウム微粒子を含有する透明高屈折率ハードコート材料(デソライトZ7401、固形分濃度48質量%、JSR(株)製)218.0g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)91.0g、光開裂型の光ラジカル重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)10.0gを、52.0gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=54/46(重量比)の混合溶媒に添加して攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。この溶液に、上記で調製した架橋ポリスチレン粒子の分散液29.0gを添加して攪拌した。孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液を調製した。

(防眩フィルムの作製) 膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80UF、富士写真フィルム(株)製)上に、実施例1-2で調製したハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、大気雰囲気中で160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300

mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、膜厚3.0μmのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、上記の防眩層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、酸素濃度が2~4体積%の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、ヘイズが17%の防眩層を形成した。防眩層の上に、実施例1-1で作製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、さらに120℃で10分間加熱して、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。このようにして、防眩フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの作製) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板用保護フィルムの評価) 実施例1-1と全く同様にして、偏光板用保護フィルムを評価した。結果を表1に示す。

【0061】[実施例2-1]

(偏光板用保護フィルムの作製) 実施例1-8で作製した防眩フィルムにおいて実施例1-1と同様に酸化处理を実施し、最外層を有する側とは反対側のトリアセチルセルロースフィルムの表面の水に対する接触角が15~20°の偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板の作製) 膜厚75μmのポリビニルアルコールフィルム((株)クラレ製)を水1000重量部、ヨウ素7重量部、ヨウ化カリウム105重量部からなる水溶液に5分間浸漬し、ヨウ素を吸着させた。次いで、このフィルムを40℃の4質量%ホウ酸水溶液中で、4.4倍に縦方向に1軸延伸をした後、緊張状態のまま乾燥して偏向膜を作製した。以下、偏光板は、空気中に含まれる3μm以上の塵埃の数が、1m³当たり1~100個の環境下で作製した。接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記偏向膜の一方の面に偏光板用保護フィルムの酸化处理したトリアセチルセルロースフィルム面を貼り合わせた。さらに、偏向膜のもう片方の面には水の接触角が30°以下になるように酸化处理されたトリアセチルセルロースフィルムを同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。

(偏光板の評価) 作製した偏光板について、以下の項目の評価を行った。結果を表2に示す。

(1) 打ち抜き試験

作製した偏光板をダンベルを用いて26インチのサイズに100枚打ち抜き、打ち抜き試験を行い、偏向膜と偏光板用保護フィルムとの間の剥がれの有無を観察し、下記の3段階評価を行った。

○: 100枚全てにおいて剥がれが認められなかったもの

△: 剥がれが認められたものが5枚以内のもの

×：剥がれが認められたものが5枚をこえたもの

(2) 耐久性試験

打ち抜き試験で剥がれが認められなかった100枚の偏光板を、恒温恒湿槽にて70℃、93%RHの雰囲気と25℃、93%RHの雰囲気とに12時間ずつ交互に設定変更し、のべ1000時間放置して耐久性試験を行い、偏光膜と反射防止フィルムの間の剥がれの有無を観察し、下記の3段階評価を行った。

○：100枚全てにおいて剥がれが認められなかったもの

△：剥がれが認められたものが5枚以内のもの

×：剥がれが認められたものが5枚をこえたもの

10 【0062】

【表2】

	打ち抜き試験	耐久性試験	点欠陥の評価
実施例2-1	○	○	○
比較例3	×	×	×
実施例2-2	○	○	○
実施例2-3	△	△	△

【0063】[比較例3]

(偏光板の作製) 偏光板用保護フィルムのかわりに、実施例1-8で作製した防眩フィルムを用いた以外は実施例2-1と全く同様にて偏光板を作製した。実施例1-8で作製した防眩フィルムの最外層を有する側とは反対側のトリアセチルセルロースフィルムの表面の水に対する接触角は60°~70°であった。

(偏光板の評価) 実施例2-1と全く同様にして、偏光板を評価した。結果を表2に示す。

【0064】[実施例2-2]

(偏光板用保護フィルムの作製) 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する時間を短くして、最外層を有する側とは反対側のトリアセチルセルロースフィルムの表面の水に対する接触角が20°~30°の偏光板用保護フィルムを作製した。それ以外は、実施例2-1と全く同様にした。

(偏光板の評価) 実施例2-1と全く同様にして、偏光板を評価した。結果を表2に示す。

【0065】[実施例2-3]

(偏光板用保護フィルムの作製) 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する時間を短くして、最外層を有する側とは反対側のトリアセチルセルロースフィルムの表面の水に対する接触角が30°~40°の偏光板用保護フィルムを作製した。それ以外は、実施例2-1と全く同様にした。

(偏光板の評価) 実施例2-1と全く同様にして、偏光板を評価した。結果を表2に示す。

※

* (3) 塵埃による点欠陥の評価

作製した偏光板を市販の液晶表示装置に装着して、目視で見える点欠陥として観察された、偏光膜と偏光板用保護フィルムの間に取り込まれている塵埃の数を数えた。

1m²当たりの偏光板において下記の3段階評価を行った。

○：1m²当たりの点欠陥の数が2個以下のもの

△：1m²当たりの点欠陥の数が3~10個のもの

×：1m²当たりの点欠陥の数が10個を超えたもの

※【0066】[実施例3-1~8、比較例4、5]

(透明支持体Aの作製) トリアセチルセルロース17.4重量部、トリフェニルフォスフェート2.6重量部、ジクロロメタン66重量部、メタノール5.8重量部、ノルマルブタノール8.2重量部からなる原料を攪拌しながら混合して溶解し、トリアセチルセルロースドープAを調製した。トリアセチルセルロース24重量部、トリフェニルフォスフェート4重量部、ジクロロメタン66重量部、メタノール6重量部からなる原料を攪拌しながら混合して溶解し、トリアセチルセルロースドープBを調製した。特開平11-254594等に従って、3層共流延ダイを用い、ドープBの両側にドープAを共流延するように配置して金属ドラム上に同時に吐出させて重層流延した後、流延膜をドラムから剥ぎ取り、乾燥して、ドラム面側から10μm、60μm、10μmの3層共流延トリアセチルセルロースフィルムAを作製した。このフィルムには、各層間に明確な界面は形成されていなかった。実施例1-1~8、比較例1、2における膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルムを上記トリアセチルセルロースフィルム透明支持体Aに変更した以外は同様にして偏光板用保護フィルム3-1~8、比較例4、5を作製した。前述の評価を同様に行った結果を表3に示した。

【0067】

【表3】

	酸化処理による膜の剥がれ	蒸着目密着	動摩擦係数	鉛筆硬度	スチールウール線り面性	接触角(°)	指紋拭き取り性	マジック拭き取り性
実施例3-1	○	○	0.11	B	△	100	○	○
実施例3-2	○	○	0.25	HB	×	102	○	○
実施例3-3	○	○	0.12	2H	△	100	○	○
実施例3-4	○	○	0.11	2H	○	105	○	○
比較例4	×	-	-	-	-	-	-	-
実施例3-5	○	○	0.11	3H	○	105	○	○
実施例3-6	○	○	0.11	2H	△	100	○	○
実施例3-7	○	○	0.12	2H	○	105	○	○
比較例5	×	-	-	-	-	-	-	-
実施例3-8	○	○	0.11	3H	○	105	○	○

【0068】【実施例4-1～3、比較例6】実施例2-1～3、比較例3の偏光板における膜厚80 μ mのトリアセチルセルロースフィルムを上記トリアセチルセルロースフィルムAに変更した以外は同様にして偏光板実施例4-1～3、比較例6を作成した。最外層を有する側とは反対側のトリアセチルセルロースフィルムの表面の水に対する接触角は実施例4-1は、15～20°、実施例4-2は20～30°、実施例4-3は30～40°、比較例6は60～70°であった。これらの偏光板において同様に打ち抜き試験、耐久性試験、点欠陥の評価を行った。結果を表4に示した。

【0069】

【表4】

	打ち抜き試験	耐久性試験	点欠陥の評価
実施例4-1	○	○	○
比較例6	×	×	×
実施例4-2	○	○	○
実施例4-3	△	△	△

【0070】【実施例5】さらに、実施例4-1～3において、透明支持体Aを下記の手法により作製した透明支持体B、透明支持体Cにおいても、上記実施例と全く同様に実施して、同様の結果が得られた。

(透明支持体B) トリアセチルセルロース20重量部、酢酸メチル48重量部、シクロヘキサノン20重量部、メタノール5重量部、エタノール5重量部、トリフェニルフォスフェート/ビフェニルジフェニルフォスフェート(1/2)2重量部、シリカ(粒径20nm)0.1重量部、2、4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン0.2重量部を添加、攪拌して得られた不均一なゲル状溶液を、-70℃にて6時間冷却した後、50℃に加温し攪拌してトリアセチルセルロースドープCを調製した。特開平7-1105*50

*5に従い、上記トリアセチルセルロースドープCを単層ドラム流延し、厚み80 μ mのトリアセチルセルロースフィルム透明支持体Bを作製した。

(透明支持体C) 上記のトリアセチルセルロースドープCを、ステンレス製密閉容器にて1MPa、180℃で5分間加熱した後、50℃の水浴中に容器ごと投入し冷却し、トリアセチルセルロースドープDを調製した。特開平7-11055に従い、上記トリアセチルセルロースドープDを単層ドラム流延し、厚み80 μ mのトリアセチルセルロースフィルム透明支持体Cを作製した。

【0071】

【発明の効果】透明支持体上には含フッ素化合物からなる最外層を形成した後、酸化処理することにより得られる本発明の偏光板用保護フィルムを作製することで、反射防止性能、防眩性能に優れた偏光板用保護フィルムを安価で大量に提供することができる。また、酸化処理により反射防止性能、防眩性能が変化しない偏光板用保護フィルムを提供することができる。さらにまた、適切な手段により反射防止処理、防眩処理されている偏光板、液晶表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)いずれも反射防止性能、又は、防眩性能を有する偏光板用保護フィルムの層構成を模式的に示す概略断面図である。

【図2】(a)～(b)いずれもさらに優れた反射防止性能を有する偏光板用保護フィルムの層構成を模式的に示す概略断面図である。

【図3】(a)～(b)いずれも偏光板用保護フィルムを液晶表示装置に適用する態様を模式的に示す概略断面図である。

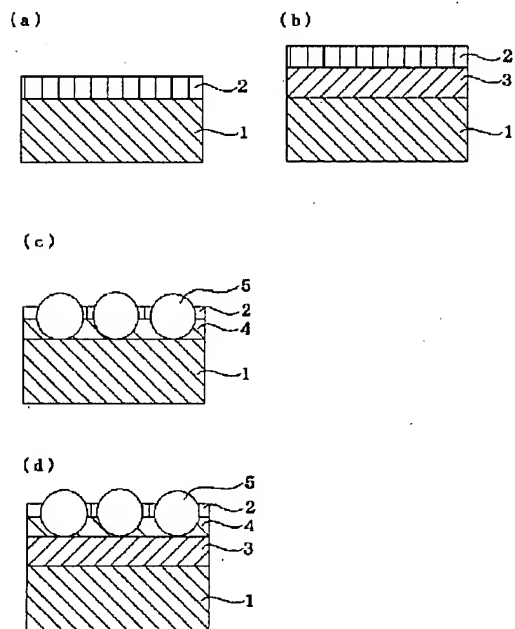
【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 低屈折率層(最外層)

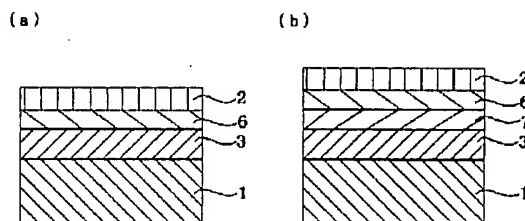
- 3 ハードコート層
 4 防眩層
 5 屈折率1.40~1.80で、平均粒径が0.5~
 6 μm の粒子
 6 高屈折率層

- 7 中屈折率層
 8 偏向膜
 9 粘着剤層
 10 偏向膜の保護フィルム

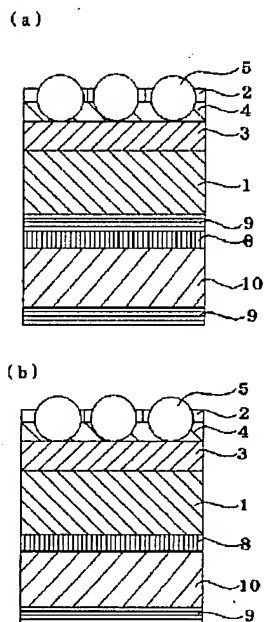
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
G 0 2 B 1/10		G 0 2 F 1/1335	5 1 0
5/02		G 0 2 B 1/10	A
G 0 2 F 1/1335	5 1 0		Z

Fターム(参考) 2H042 BA02 BA13 BA15 BA20
 2H049 BA02 BB33 BB62 BB65 BC09
 BC22
 2H091 FA08X FA31X FA37X FC01
 FC23 FC25 GA16 LA03
 2K009 AA04 AA06 AA15 BB28 CC03
 CC09 CC26 CC42 CC47 DD02
 DD12 EE00 EE05
 4F100 AJ06A AK01C AK17B AK21G
 BA02 BA03 BA10A BA10B
 BA13 EH46B EJ01B EJ05B
 EJ05C EJ08B EJ08C EJ58C
 EJ60C EJ91 EK00 GB41
 JB14C JK14A JK14B JK16A
 JL02 JN01A JN06 JN30
 YY00A YY00B